Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

159. BAND, 4. HEFT

MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. JANUAR 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28–30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 159 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part VI. Determination of Thorium and Zirconium with Phenyl Glycine-ortho and para-Carboxylic Acids 241

Ciuhandu, Gh., und **V. Giuran,** Photometrische Bestimmung von Silber in Gegenwart von Kupfer. Mit 4 Textabbildungen 250

Gottschalk, G., Zur gravimetrischen Halbmikro- und Mikrobestimmung des Phosphors als 3-Oxin-1-Phosphor-12-Molybdat. Mit 2 Textabbildungen . 257

Khalifa, H., and **A. M. Daess,** Electrometric Titrations with the Gold Electrode. With 5 Figures in the text 272

Juza, R., H. Puff und **H. Witt,** Direkte Bestimmung des Oxydgehaltes von salzartigen Nitriden und Carbiden. Mit 1 Textabbildung 277

Joshi, M. K., On the Determination of Cerium(IV) by Iodate and Bromate . 283

Malhotra, O. P., and **V. D. Anand,** Estimation of Dichlor-Acetaldehyde . . 285

Mukerjee, H. G., Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions. Part VIII 287

Singh, E. J., and **A. K. Dey,** Chromatographic Study of Metal Ammines . . 290

Banerji, S. K., and **A. K. Dey,** 2,4-Hydroxy-5-chloro-acetophenone as a Reagent in Inorganic Analysis. Colour Reactions with Cations 293

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part VI

Determination of Thorium and Zirconium with Phenyl Glycine-ortho and para-Carboxylic Acids*

By

SACHINDRA KUMAR DATTA

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

A number of mercury compounds of phenylglycine-o-carboxylic acid were prepared and their bactericidal activities were studied by the author[2]. This acid was later used for the determination of thorium and its separation from the cerite earths and monazite sands[5]. In the present communication, the analytical behaviours of this reagent and those of phenylglycine-p-carboxylic acid have been studied. It was observed that these two reagents produce quantitative precipitations with thorium, zirconium and titanium. Uranium(VI) does not form any precipitate with these acids, but when it is reduced to uranium(IV), a greenish white precipitate appeared on adding these reagents in presence of ammoniumacetate in the cold. In the present paper the preparation of phenylglycine-p-carboxylic acid, determination of thorium and zirconium with this reagent and that of zirconium only with phenylglycine-o-carboxylic acid have been described. Separation of thorium and zirconium with these reagents from a number of foreign elements have also been included.

Experimental

Preparation of the Reagents

Phenylglycine-o-carboxylic acid. It was prepared and purified according to the method described earlier[2].

Phenylglycine-p-carboxylic acid. 13.6 g of p-amino benzoic acid was dissolved in a solution of 25 g of sodium carbonate in 100 ml water. To this was gradually added a solution of 10 g of chloroacetic acid in 25 ml water. The mixture was vigorously shaken and 2 g of anhydrous sodium acetate and 2 ml of pyridine were finally added to it, after which the mixture was heated for 12 hours on a water bath, the water lost from the mixture by evaporation was added from time to time. After the completion of the reaction, the solution was cooled and acidified with dilute hydrochloric acid to congo red, when a yellow precipitate was thrown down. It was filtered and recrystallised from water; m.p., 231° C, yield, 56%.

Reagents and Chemicals

Molar stock solutions of soluble chlorides, nitrates and sulphates of different metals (AnalaR) were prepared for qualitative and quantitative tests with the

* Part V: See Z. anal. Chem. **158**, 347 (1957).

reagents and estimated by standard methods. Stock solutions of thorium and zirconium nitrates were prepared from their A.R. salts and standardised with phenyl acetic acid[4] and benzilic acid acid[6] respectively.

Sodium acetate-hydrochloric acid buffer solution. Buffer solutions of various p_H values were prepared from N hydrochloric acid and N sodium acetate solutions.

Analytical Behaviour of the Reagent

Preliminary qualitative and quantitative tests for different cations with these reagents were performed by following the procedure described in an earlier communication[3]. The results are given in Table 1. The metals which do not respond to the action of these reagents are not shown in the table, except in one or two cases.

Table 1

Qualitative Tests for the Cations with Phenylglycine-o- and -p-Carboxylic Acids

Reagent	Metal ion	p_H	Colour of the ppt or soln.	Nature of the ppt or colour
Phenylglycine-o-carboxylic-acid	Ag^{+}	2.2	slight turbidity	—
	Hg^{+}	1.6	white ppt in cold	not quantitative
	Hg^{2+}	2.2	turbidity in hot	—
	Pb^{2+}	1.3	ppt in cold	not quantitative
	Fe^{2+}	2.4	no ppt or coln.	—
	Fe^{3+}	2.4	brown turbidity in hot	—
	Ce^{4+}	2.2	white ppt in cold	not quantitative
	Th^{4+}	3.5	cream ppt in hot	quantitative
	Zr^{4+}	3.5	cream ppt in hot	quantitative
	Ti^{4+}	4.0	pale yellow ppt in hot	almost quantitative
	U^{4+}	4.0	greenish white ppt in cold	quantitative
	U^{6+}	3.4	no ppt, no coln.	—
	Au^{3+}	3.4	slow reduction	—
	Pt^{4+}	2.5	reddish brown coln.	not colorimetric
Phenylglycine-p-carboxylic-acid	Ag^{+}	2.2	slight turbidity	—
	Hg^{+}	1.6	white ppt in cold	not quantitative
	Hg^{2+}	2.2	no ppt	—
	Pb^{2+}	1.3	no ppt	—
	Fe^{2+}	2.4	slight turbidity	—
	Fe^{3+}	2.4	red brown coln.	not colorimetric
	Ce^{4+}	2.2	no ppt in cold ppt on boiling	not quantitative
	Th^{4+}	3.5	cream ppt in cold	complete on heating
	Zr^{4+}	3.5	turbidity in cold	quantitative ppt on heating
	Ti^{4+}	4.0	pale yellow ppt in hot	almost quantitative
	U^{4+}	4.0	greenish white ppt in cold	quantitative
	U^{6+}	3.4	no ppt	—
	Au^{3+}	3.4	rapid reduction in cold	—
	Pt^{4+}	2.5	no ppt	—

Determination of Thorium with Phenylglycine-p-Carboxylic Acid

Phenylglycine-p-carboxylic acid produces precipitation with thorium even in the cold, but it becomes complete on heating up to a temperature of 80° C, the solution should not be boiled, as on boiling the precipitate becomes gelatinous and hinders filtration like the thorium salt of phenylglycine-o-carboxylic acid.

Procedure recommended for determination of thorium. The thorium solution was made neutral to congo red by adding a dilute solution of caustic soda. The solution was heated just below its boiling point and then a 1% solution of the reagent was added to it with stirring, until the precipitation was complete. A light cream coloured flocculent precipitate appeared which settled in 10 minutes. The precipitate was filtered, washed with 0.1% reagent in water, with hot 75% alcohol and then with hot water. The precipitate was partially dried and then ignited to thoria. Some of the results are given in Table 2.

Table 2. *Determination of Various Amounts of Thorium*

ThO_2 taken g	ThO_2 found g	Diff. mg	ThO_2 taken g	ThO_2 found g	Diff. mg
0.0864	0.0866	+ 0.2	0.0378	0.0376	— 0.2
0.0810	0.0813	+ 0.3	0.0270	0.0271	+ 0.1
0.0756	0.0753	— 0.3	0.0216	0.0214	— 0.2
0.0648	0.0646	— 0.2	0.0108	0.0104	— 0.4
0.0540	0.0541	+ 0.1	0.0081	0.0074	— 0.7
0.0486	0.0483	— 0.3	0.0054	0.0040	— 1.4

Effect of Ammonium Ions

In order to find out if the presence of ammonium ions show any inhibitory action towards the precipitation of thorium with this reagent as it was noted with the ortho acid[5], precipitation was carried out from solutions of thorium rendered neutral to congo red and containing various amounts of different ammonium salts. The results entered in Table 3, show that the presence of a small quantity of ammonium salts is not harmful in the precipitation of thorium, but ammonium carbonate should be avoided, as the thorium salt is soluble in it.

Table 3. *Effect of Ammonium Ions on the Precipitation of Thorium*

ThO_2 taken g	Ammonium salts added	Amount g	ThO_2 found g	Difference mg
0.0486	NH_4NO_3	0.5	0.0485	— 0.1
		1.0	0.0483	— 0.3
		2.0	0.0481	— 0.5
0.0486	NH_4Cl	0.5	0.0486	± 0.0
		1.0	0.0484	— 0.2
		1.5	0.0483	— 0.3
0.0270	$(NH_4)_2CO_3$	0.5	0.0068	— 20.2
0.0486	CH_3COONH_4	0.5	0.0488	+ 0.2
		1.0	0.0484	— 0.2
		1.5	0.0483	— 0.3

Effekt of Hydrogen Ion Concentration

With a view to finding out a suitable p_H range for the complete precipitation of thorium, the precipitation of the metal was carried out from solutions having different p_H values adjusted by adding buffer solutions and measured by a p_H meter. The results recorded in Table 4, indicate that a p_H range from 3.5 to 5.2 is suitable for the determination of thorium.

Table 4. *Effect of p_H on the Estimation of Thorium*

ThO_2 taken = 37.8 mg								
p_H	2.6	3.1	3.7	4.0	4.3	4.6	5.1	5.4
ThO_2 found (mg)	35.6	36.2	37.9	38.0	37.6	37.8	37.5	37.2
Diff. (mg)	−2.2	−1.6	+0.1	+0.2	−0.2	±0.0	−0.3	−0.6

Separation of Thorium from the Cerite Earths

The precipitation of thorium in presence of different quantities of cerium(III) and lanthanum was carried out by following the same

Table 5. *Separation of Thorium from the Cerite Earths*

ThO_2 taken g	CeO_2 added g	La_2O_3 added g	Thoria-earth oxide ratio (approx.)	ThO_2 found g
0.0135	0.0138	—	1 : 1	0.0137
0.0135	0.0276	—	1 : 2	0.0136
0.0135	0.0138	0.0152	1 : 2	0.0137
0.0135	0.0276	0.0304	1 : 5	0.0137
0.0135	0.0552	0.0456	1 : 7.5	0.0138
0.0135	0.0828	0.0608	1 : 10.6	0.0137
0.0135	0.1380	0.0608	1 : 14.7	0.0139
0.0135	0.1380	0.0760	1 : 15.8	0.0141
0.0135	0.1380	0.0912	1 : 17	0.0147
0.0135	0.1380	0.1064	1 : 18	0.0158

Table 6. *Extraction of Thorium from Monazite Sands*

Weight of sample g	Phenylglycine-p-carboxylic acid		m-Nitro benzoic acid	
	Wt of ThO_2 obtd. g	% ThO_2	Wt of Th_3O obtd. g	% ThO_2
		Indian Monazite		
1.3250	0.0968	7.31	0.0966	7.29
1.1232	0.0821	7.30	0.0820	7.30
1.5031	0.1097	7.29	0.1098	7.30
		Brazilian Monazite		
1.103	0.0498	4.51	0.0497	4.51
1.645	0.0742	4.51	0.0740	4.50
1.929	0.0869	4.50	0.0871	4.51

procedure. The precipitates were thoroughly washed in order to remove the last trace of the cerite earths. The results reported in Table 5, reveal that thorium may be suitably freed with this reagent from mixtures

having thoria-earth oxide ratio 1:14, beyond which contamination occurred to a large extent.

Extraction of Thorium from Indian and Brazilian Monazites

Thorium was extracted from the acid extract of Indian and Brazilian monazites prepared by the method of RAO[7] with this reagent, by following the same procedure. The thorium precipitate was washed and ignited to thoria similarly. The results obtained by this method have been compared with those shown by m-nitrobenzoic acid and have been entered in Table 6.

Separation of Thorium from a Number of Foreign Ions with Phenylglycine-ortho and para-Carboxylic Acids

Determination of thorium in presence of diverse ions was carried out with the ortho and the para acids in order to examine their interference or otherwise. It has been observed that silver, mercury(I), tin, iron(III),

Table 7. *Determination of Thorium in Presence of Diverse Ions*

Metal present	Amount	ThO_2 taken = 0.0270 g ThO_2 found by	
		Phenylglycine-o-COOH	Phenylglycine-p-COOH
	g	g	g
Copper	0.0312	0.0271	0.0270
Cadmium	0.0137	0.0268	0.0271
Lead	0.0231	—	0.0273
Mercury(II)	0.0127	—	0.0272
Barium	0.0205	0.0267	0.0269
Calcium	0.0414	0.0271	0.0268
Strontium	0.0126	0.0270	0.0267
Aluminium	0.0156	0.0274	0.0271
Beryllium	0.0317	0.0272	0.0271
Nickel	0.0180	0.0274	0.0273
Cobalt	0.0216	0.0271	0.0274
Manganese	0.0103	0.0273	0.0272
Chronium	0.0113	0.0267	0.0273
Zinc	0.0312	0.0268	0.0269
Magnesium	0.0271	0.0273	0.0267
Uranium	0.0142	0.0274	0.0272
Palladium	0.0224	0.0269	0.0267
Vanadium	0.0232	0.0268	0.0266

cerium(IV), zirconium and titanium heavily interfere in the determination. Mercury(II) and lead show interference with the ortho acid only. The interference of smaller quantities of iron(III) may be removed by adding a little ascorbic acid[1], before precipitation (results shown in Table 10, p. 247). Serious interference is also observed with citrate, phosphate, tartrate and fluoride. But most of the cations do not interfere in the determination of thorium with these reagents; this will be revealed from Table 7.

Determination of Zirconium with Phenylglycine-ortho and para-Carboxylic Acids

Phenylglycine ortho and para carboxylic acids produce a white turbidity with zirconium in the cold, which on boiling changes to a gelatinous precipitate. Zirconium in hot acetic acid solution gives a voluminous flocculent precipitate, which can be easily filtered, a little ammonium acetate improves the quality and quantity of the precipitate.

Analytical Procedure

An aliquot quantity of zirconium nitrate solution was evaporated nearly to dryness, the mass was taken up with 10 ml of glacial acetic and it was diluted to 50 ml with water. The solution was brought to boil, when a 2% solution of phenylglycine- ortho or -para-carboxylic acid in water was added in slight excess, followed by 1.5 ml of a 2% solution of ammonium acetate. A cream coloured voluminous precipitate was thrown down, which settled in 10 minutes; it was filtered, washed with 80% alcohol and then with hot water, partially dried and ignited and weighed as ZrO_2. The results have been indicated in Table 8.

Table 8. *Determination of Zirconium with Phenylglycine-o- and -p-Carboxylic Acids*

ZrO_2 taken	ZrO_2 found by		ZrO_2 taken	ZrO_2 found by	
	Ortho acid	Para acid		Ortho acid	Para acid
g	g	g	g	g	g
0.0900	0.0903	0.0898	0.0315	0.0313	0.0312
0.0810	0.0812	0.0808	0.0270	0.0272	0.0270
0.0720	0.0719	0.0722	0.0225	0.0226	0.0222
0.0630	0.0633	0.0632	0.0180	0.0182	0.0177
0.0585	0.0583	0.0587	0.0135	0.0133	0.0131
0.0540	0.0543	0.0541	0.0090	0.0082	0.0080
0.0495	0.0493	0.0492	0.0045	0.0034	0.0032
0.0360	0.0361	0.0358	0.0023	0.0010	—

Effect of Ammonium Acetate on the Precipitation of Zirkonium

In the determination of zirconium, the presence of ammonium ions did not prove harmful, in fact a little ammonium acetate should always be added, so that precipitation may be complete, but a large excess of this substance should be avoided. The effect of ammonium acetate on the precipitation of zirconium has been shown in Table 9.

Separation of Zirconium from Diverse Ions

Definite quantities of metal salt solutions were separately added to a fixed amount of zirconium solution. Precipitation of zirconium was carried out by following the same procedure. It was observed that silver, mercury(I), tin, iron(III), cerium(IV), thorium, titanium and gold cause heavy interference in the determination of zirconium with these reagents. Iron(II) causes a very slight interference. The interference of iron(III)

may be removed by preliminary reduction prior to estimation. Determination of zirconium in presence of smaller quantities of iron(II and III) by adding a little ascorbic acid before precipitation has been carried out

Table 9. *Effect of Ammonium Acetate on the Precipitation of Zirconium*

ZrO_2 taken g	Am. acetate (2%) added ml	ZrO_2 found by Ortho acid g	Para acid g
0.0360	—	0.0352	0.0350
0.0360	0.5	0.0357	0.0354
0.0360	1.0	0.0359	0.0357
0.0360	1.5	0.0362	0.0359
0.0360	2.0	0.0363	0.0361
0.0360	3.0	0.0360	0.0358
0.0360	5.0	0.0356	9.0355
0.0360	8.0	0.0353	0.0351

Table 10. *Determination of Zirconium in Presence of Foreign Ions*

	ZrO_2 taken = 0.0135 g		
Metals added	Amount g	ZrO_2 found by Phenylglycine -o-COOH g	Phenylglycine -p-COOH g
Copper	0.0312	0.0133	0.0132
Cadmium	0.0137	0.0134	0.0132
Lead	0.0231	—	0.0136
Mercury(II)	0.0127	—	0.0137
Barium	0.0205	0.0132	0.0133
Calcium	0.0414	0.0135	0.0132
Strontium	0.0126	0.0137	0.0134
Aluminium	0.0156	0.0136	0.0133
Beryllium	0.0317	0.0136	0.0135
Cerium(III)	0.0138	0.0136	0.0134
Lanthanum	0.0152	0.0132	0.0136
Nickel	0.0180	0.0138	0.0139
Cobalt	0.0216	0.0137	0.0139
Manganese	0.0103	0.0135	0.0136
Chromium	0.0113	0.0132	0.0134
Zinc	0.0312	0.0132	0.0135
Magnesium	0.0271	0.0136	0.0135
Uranium(VI)	0.0142	0.0138	0.0136
Palladium	0.0224	0.0133	0.0131
Vanadium	0.0232	0.0132	0.0130

with success. Mercury(II) and lead interfere with the ortho acid only. Phosphate, citrate, tartrate and fluoride present interference in case of both the acids. It has not been possible to separate thorium from zirconium or vice versa, with these reagents, as both the metals are precipitated almots within the same p_H ranges. The presence of the following

metals, however, does not cause any difficulty in the estimation of zirconium: copper, cadmium, aluminium, chromium, cerium, lanthanum, beryllium, calcium, barium, strontium, cobalt, nickel, zinc, magnesium, uranium(VI), platinum and vanadium. The results have been recorded in Tables 10 and 11.

Table 11. *Determination of Thorium and Zirconium in Presence of Iron(III) with Phenylglycine-o-and-p-Carboxylic Acids*

Metals taken g	Ascorbic acid added g	Metals found by Ortho acid g	Metals found by Para acid g
Th 0.0216 Fe^{2+} 0.0112	—	0.0220	0.0222
Th 0.0216 Fe^{2+} 0.0168	0.2	0.0218	0.0220
Th 0.0216 Fe^{2+} 0.0196	0.5	0.0217	0.0218
Th 0.0216 Fe^{3+} 0.0182	0.5	0.0220	0.0219
Th 0.0216 Fe^{3+} 0.0205	0.8	0.0221	0.0218
Th 0.0216 Fe^{3+} 0.0228	0.8	0.0221	0.0222
Zr 0.0180 Fe^{2+} 0.0098	—	0.0184	0.0185
Zr 0.0180 Fe^{2+} 0.0112	0.2	0.0182	0.0184
Zr 0.0180 Fe^{2+} 0.0140	0.5	0.0182	0.0183
Zr 0.0180 Fe^{3+} 0.0136	0.5	0.0183	0.0183
Zr 0.0180 Fe^{3+} 0.0182	0.8	0.0184	0.0185
Zr 0.0180 Fe^{3+} 0.0228	0.8	0.0188	0.0186

Composition of the Thorium and Zirconium Salts of the Reagents

The thorium salt of phenylglycine-p-carboxylic acid and the zirconium salts of phenylglycine-o and -p-carboxylic acids were prepared by the methods described. The salts were washed thoroughly with hot 80% alcohol and with hot water and then dried at 105—110° C in an electric oven for several hours. Aliquot quantities of the dried salts were ignited to the oxides. It appears from these analyses that in a molecule of the thorium salt of the para-acid there are three molecules of the acid residue and one hydroxyl group attached to an atom of thorium together with 2

associated molecules of water. The zirconium salt of this acid has similar composition, but with one associated molecule of water, instead of two. The zirconium salt of the ortho acid appears to possess a different composition. Two acid residues and two molecules of water seem to link to an atom of zirconium. As these salts are all hydrated, direct determination of these metals, by weighing of their salts, is not possible. The precipitates therefore should be ignited to the oxides.

Summary

Thorium and zirconium have been determined gravimetrically with phenylglycine-p-carboxylic acid and zirconium alone with phenylglycine-o-carboxylic acid, almost within the same p_H range. Better results are obtained when zirconium is precipitated in acetic acid solution in presence of a little ammonium acetate. A number of foreign ions may be separated from thorium and zirconium with these reagents. Iron and titanium cause heavy interference. The interference caused by iron, may however, be eliminated by adding a little ascorbic acid, before precipitation of the metals. The para acid can also extract thorium from a mixture of cerite earths and from monazite sands.

The author likes to thank Dr. B. N. Bose, Principal of the College and Dr. S. K. Sinha, the Head of the Department of Chemistry for their kind advice and encouragements.

References

[1] Banerjee, G.: Z. analyt. Chem. **147**, 105 (1955). — [2] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **27**, 357 (1950). — [3] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 259 (1955/56). — [4] Datta, S. K., and G. Banerjee: Anal. chim. Acta **12**, 38 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **149**, 159 (1956). — [5] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **31**, 149 (1954). — [6] Klingenberg, J. J., P. N. Vlannes and M. G. Mendel: Analyt. Chemistry **26**, 754 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **144**, 364 (1955).

Sachindra Kumar Datta, Chemical Laboratory,
Darjeeling Government College, Darjeeling, India

Aus dem Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara, Rumänien

Photometrische Bestimmung von Silber in Gegenwart von Kupfer

Von

GH. CIUHANDU und V. GIURAN

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1957)

Für den Nachweis und die Bestimmung des Silbergehaltes einer Lösung auf colorimetrischem Wege, stehen verschiedene Reagentien zur Verfügung, von denen p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin[5,6,13] und Diphenylthiocarbazon[7,8] besonders häufig gebraucht werden. Weitere Bestimmungsverfahren beruhen auf der Messung von Toluidinblau, das sich durch Oxydation von Toluidin in Gegenwart von Silberionen bildet[11], auf der Colorimetrierung kolloidaler Suspensionen von Silberchromat[10], von Silbersulfid[1] oder von kolloidalem Silber, das mit Gelatine bzw. mit Natriumalbuminat stabilisiert wird[9,12]. Beinahe in allen Fällen werden der Nachweis und die Bestimmung des Silbers durch einen Gehalt der Lösung an Kupferionen gestört.

In einer vorhergehenden Arbeit[3] wurde gezeigt, daß die Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure durch Kohlenmonoxyd reduziert wird, wobei stark gefärbte und beständige Sole entstehen. Die Reaktion ist mit Erfolg für den Silbernachweis bis zu einer Konzentration von 0,5 μg Ag/ml verwendbar[4]. Da die Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure in Alkalien löslich ist und so die Trennung des Silbers von zahlreichen anderen Kationen ermöglicht, untersuchten wir weiter, in welchem Maße die Reaktion für die colorimetrische Bestimmung des Silbers in einer Lösung geeignet ist.

Bildung und Eigenschaften des Silbersols

Wenn man die Lösung eines Silbersalzes mit der äquivalenten oder überschüssigen Menge von Na-p-Sulfamidbenzoat behandelt, so wird unter Umständen die Silberverbindung dieser Säure gefällt. Beim Alkalisieren durch Natriumhydroxyd löst sich die Verbindung. Schüttelt man nun die entstandene Lösung mit CO, so färbt sie sich, infolge Bildung eines Silbersols braun oder gelb.

Ist das Silber — bezogen auf die in der Reaktion teilnehmende CO-Menge — in Überschuß vorhanden, so erhält man beständige Sole, die sich ohne irgendwelche stabilisierende Zusätze tagelang aufbewahren

lassen. Mit überschüssigem Kohlenmonoxyd und in Gegenwart kleiner Silbermengen erhält man hingegen in einer verhältnismäßig stark ätzalkalischen Lösung weniger beständige Sole, die in 15—30 min zu opalisieren beginnen und dann allmählich ausflocken.

Früher durchgeführte elektrophoretische Versuche haben gezeigt, daß die Partikel des Sols negative elektrische Ladungen führen, was sich durch Adsorption von OH^-- und $H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^-$-Ionen erklären läßt[4]. Da die alkalische Lösung, in der sich die Partikel bilden, ständig auch Ag^+-Ionen enthält[2], erklären wir uns die Unbeständigkeit des Silbersols in stark alkalischem Medium und in Gegenwart eines CO-Überschusses als Folge der Entladung der durch die Teilchen des Sols adsorbierten Silberionen:

$$\text{I} \quad m\,Ag^+ + m/2\,CO + 2m\,OH^- \rightarrow m\,Ag + m/2\,CO_3^{--} + m\,H_2O$$

$$\text{II} \quad m\,Ag + n\,Ag^+ + p\,OH^- + r\,H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^- \rightarrow$$
$$\rightarrow \left\{ m\left[Ag\right] n\,Ag^+ \cdot p\,OH^- \cdot r\,H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^- \right\}^{-x}$$

$$\text{III} \quad \left\{ m\left[Ag\right] n\,Ag^+ \cdot p\,OH^- \cdot r\,H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^- \right\}^{-x} + n/2\,CO$$
$$+ (2n\text{-}p)\,OH^- \rightarrow (m+n)\,Ag + n/2\,CO_3^{--} + n\,H_2O$$
$$+ r\,H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COO^-$$

Angesichts der Rolle, die die OH^--Ionen in der Teilchenentladung spielen (III), versuchten wir anfangs das Sol zu stabilisieren, indem wir die Reduktion der Silberverbindung in einer annähernd 0,1 m NaOH-Lösung vor sich gehen ließen, worauf wir das Sol auf ein größeres Volumen verdünnten.

Die Versuche wurden mit einer Mischung durchgeführt, die aus 0,5 ml 0,01 m Silbernitratlösung (539 μg Ag) + 1 ml 0,1 m Lösung von p-sulfamidbenzoesaurem Natrium + 1 ml 1 m Natriumhydroxydlösung bestand. Das Ganze wurde auf 10 ml verdünnt und in einem Meßzylinder mit Glasstöpsel von 50 ml Inhalt 5 min lang mit CO geschüttelt.

Die Messungen erfolgten mit einem Pulfrichschen Photometer.

Tabelle 1

Sol	Filter	Extinktionskoeffizienten nach					
		2 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
a	S 42	3,42	3,21	2,97	—	2,85	—
b	S 42	—	0,594	0,588	0,604	0,600	0,600
c	S 42	—	3,90	3,86	3,92	—	3,95

Die Extinktionskoeffizienten des Sols, die unter obigen Umständen erhalten wurden (a), verändern sich mit der Zeit; nach 30 min geht das Sol in der Küvette des Photometers in eine graue Suspension über. Dasselbe Sol, gleich nach der Reduktion auf 50 ml verdünnt (b), behält seine Extinktionskoeffizienten beinahe unverändert. Die durch Verdünnen bewirkte Stabilisierung ist auch im Falle eines

Sols zu beobachten, das mit der 5fachen Silbermenge bereitet worden ist (c), was dafür spricht, daß die Stabilisierung nicht der Verminderung der Silberkonzentration, sondern der des Hydroxyds zu verdanken ist, in Übereinstimmung mit obenstehender Formulierung.

Die Reproduzierbarkeit der Extinktionskoeffizienten des unter diesen Bedingungen hergestellten Sols von bekanntem Silbergehalt war nicht besonders gut. Wir versuchten also, das Sol weiter zu stabilisieren, indem wir die Reduktion in einer Lösung vornahmen, der Spuren eines Kupfersalzes hinzugefügt wurden, um die Adsorption nicht reduzierbarer Cu^{++}-Kationen anstatt der Ag^{+}-Kationen zu ermöglichen.

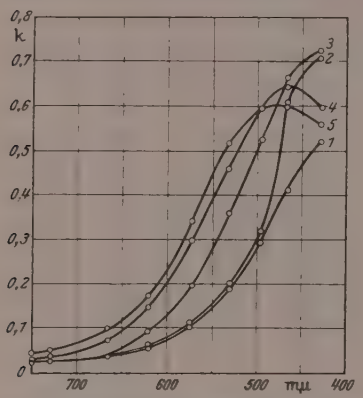


Abb. 1. Absorptionskurven zur Silberbestimmung in Gegenwart von Kupfer. Kurve *1* 1,27 μg Cu Ag:Cu = 213; Kurve *2* 6,36 μg Cu, Ag:Cu = 43; Kurve *3* 31,7 μg Cu, Ag:Cu = 8,5; Kurve *4* 63,5 μg Cu, Ag:Cu = 4,3; Kurve *5* 95 μg Cu, Ag:Cu = 2,8

Zu diesem Zwecke wurden einige Bestimmungen mit einer Silbernitratlösung durchgeführt (270 μg Ag in 20 ml Lösung), die verschiedene Kupfermengen enthielt (1,75—95 μg Cu) und der wir 2 ml 0,1 m Na-p-Sulfamidbenzoatlösung und 2 ml m Natriumhydroxydlösung hinzufügten. Nach dem Verdünnen auf 25 ml und 5 min langem Schütteln mit CO in einem 50 ml-Glasstöpselzylinder wurde die Stabilität des Sols durch Messen seiner Extinktionskoeffizienten k untersucht.

Die Lichtabsorptionskurven von fünf Reihen von Bestimmungen, die bei verschiedenen Kupferkonzentrationen erhalten wurden, sind in Abb. 1 dargestellt.

Man bemerkt, daß die Lichtabsorption durch das Silber-Kupferverhältnis bedingt, gewisse Änderungen zeigt.

Bei den *gelben* Solen, die bei niedrigeren Kupferkonzentrationen entstehen (Ag : Cu = 8,5—213, Kurven 1, 2, 3), steigt die Lichtabsorption ununterbrochen von Rot nach Violett, während die *rötlichen* Sole, die bei höheren Kupferkonzentrationen erhalten werden (Ag : Cu = 2,8—4,3 Kurven 4 und 5) ein Absorptionsmaximum in Blau zeigen (470 mμ).

In den Grenzen Ag : Cu = 8,5—213 ist das Sol gegenüber einem CO-Überschuß sogar in 0,1 m Natriumhydroxydlösungen beständig. Die Stabilität des Sols verringert sich etwas im Bereich Ag : Cu = 2,8—4,3. Ein unter obigen Bedingungen entstandenes Sol vom Verhältnis Ag : Cu = 2 opalisiert bereits in kurzer Zeit, während bei höheren Kupferkonzentrationen das opalisierende rötliche Sol rasch in eine graue Suspension übergeht.

Da die Eigenschaften des Sols durch die Konzentration der Kupferionen beeinflußt werden, ist es notwendig, daß die Reduktion der Silberverbindung bei einer möglich gleichbleibenden Kupferionenkonzentration vollzogen wird. Diese Bedingung wird praktisch verwirklicht, indem wir die Analysenlösung mit einer Lösung von Kupfersulfat, darauf-

folgend mit sulfamidbenzoesaurem Natrium und schließlich mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd behandeln. Unter diesen Umständen geht die Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure in Lösung, der Überschuß an Kupfersalz wird als basisches Carbonat zur Fällung gebracht, wonach die filtrierte Lösung die für Stabilisierung des Sols benötigten Kupferionen in einer Konzentration enthält, die der Löslichkeit des basischen Carbonates entspricht. Auf diese Weise läßt sich in einer Lösung Silber allein oder in Gegenwart von Kupfer bestimmen.

Tabelle 2

Konzentration µg Ag/ml	Extinktionskoeffizienten (Filter S 42)					
	sofort	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min
1,35	0,045	0,046	0,045	0,044	0,044	0,043
8,1	0,350	0,369	0,377	0,385	0,389	0,389
13,5	0,660	0,670	0,690	0,695	0,695	0,686
81	4,17	4,31	4,26	4,23	4,27	4,24
162	8,53	8,73	8,56	8,60	8,55	8,61
189	10,28	10,35	9,97	grau	irisierend	
216	11,59	11,40	11,29	„	„	

Tabelle 3

mg Cu	3,17	6,35	31,7	127
k	0,670	0,660	0,627	0,609

Tabelle 4

Schichtdicke	Extinktionskoeffizienten				
	S 57	S 55	S 50	S 47	S 42
5 cm	0,077	0,159	—	—	—
2 cm	0,076	0,161	0,318	0,492	0,638
1 cm	—	0,158	0,319	0,499	0,644
0,5 cm	—	—	0,320	0,508	0,642

Vergleichende Bestimmungen, die mit einer aus 0,5 ml 0,1 m Kupfersulfat in 40 ml Wasser bestehenden Lösung unter den bei der Silberbestimmung später zu besprechenden Arbeitsbedingungen durchgeführt wurden, ergaben 1,2 µg Cu/ml im Filtrat (Dithizon). Diese Menge reicht aus, um dem Sol bis zu Konzentrationen von 200 µg Ag/ml und noch höher Stabilität zu verleihen. Die Stabilität fällt etwas bei höheren Silberkonzentrationen, aber sie bleibt zufriedenstellend für die zur colorimetrischen Bestimmung benötigten Zeit (vgl. Tab. 2).

Es scheint, daß der in größeren Mengen gefällte Niederschlag von basischem Kupfercarbonat etwas Silber zurückhält. Dies zeigt Tab. 3, die sich auf eine Silberlösung mit 540 µg Ag in 40 ml bezieht, der steigende Kupfermengen zugesetzt wurden. Man erkennt, daß die Extinktionskoeffizienten k (Filter S 42) mit zunehmender Kupferkonzentration kleiner werden.

Die Koeffizienten des Sols ändern sich mit der Schichtdicke nicht warnehmbar. Dies ergibt sich aus den Bestimmungen in Tab. 4 (S. 253), die an einem bei 13 μg Ag ml entstandenen Sols durchgeführt wurden.

Die Reproduzierbarkeit der Extinktionskoeffizienten bei gleicher Silberkonzentration ist gut, vorausgesetzt, daß die Reduktion mittels CO nach Möglichkeit bei derselben Temperatur vorgenommen wird. Die in den Tabellen angegebenen Werte beziehen sich auf 18—20° C. Bei niedrigerer Temperatur (z. B. 12° C) ist schon ein Abnehmen der Extinktionskoeffizienten zu beobachten.

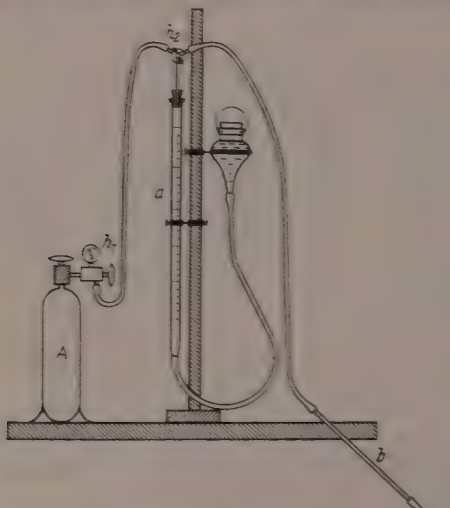


Abb. 2. Apparatur zur Handhabung von CO bei der Silberbestimmung

Arbeitsvorschrift

Reagentien

1. 0,1 m Lösung von sulfamidbenzoesaurem Natrium wird aus reiner Säure durch Neutralisieren mit Natriumhydroxyd bereitet.

2. Natriumcarbonat-Natriumhydroxydlösung wird durch Vermischen von 4 Volumteilen m Na_2CO_3-Lösung und 1 Volumteil m NaOH-Lösung erhalten.

3. Kohlenmonoxyd wird einer Druckflasche entnommen oder aus HCOOH und Schwefelsäure hergestellt. Zur Abmessung eines bestimmten Volumens dient der in Abb. 2 wiedergegebene Apparat. Man füllt die Bürette *a* durch Heben der Niveaubirne bis zum Hahn h_2 mit Wasser, worauf man die Luft aus den Leitungen durch einen der Druckflasche *A* entnommenen CO-Strom vertreibt, der durch das Rohrende *b* ins Freie gelangt. Das Rohr *b* wird nun mit einem Stückchen Gummischlauch und Glasstab verschlossen. Durch entsprechende Stellung des Hahnes h_2 wird nun die Bürette mit Gas gefüllt. Man schließt beide Hähne und liest das Flüssigkeitsniveau ab, nachdem man die Niveaubirne auf gleiche Höhe gebracht hat.

Bestimmung des Silbers

40 ml der zu analysierenden Lösung, deren Silberkonzentration 1—200 μg Ag ml betragen kann, werden in einen 50 ml-Meßkolben gebracht. Saure Lösungen werden vorher so vollkommen als möglich neutralisiert. Falls Kupfer abwesend ist, fügt man 0,5 ml einer 0,1 m $CuSO_4$-Lösung hinzu, worauf noch 2 ml der 0,1 m Sulfamidbenzoatlösung und schließlich 2 ml der Natriumcarbonat-Natriumhydroxydlösung hinzugegeben werden. Man füllt den Kolben bis zur Marke auf und filtriert den Kolbeninhalt durch ein trockenes Filter. 20 ml des Filtrates werden in einen 50 ml-Glasstöpselzylinder gebracht und mit 2 ml einer m NaOH-Lösung alkalisiert.

Nun leitet man 25 ml CO aus der Gasbürette durch den unmittelbar vorher geöffneten Schlauch *b* (Abb. 2) in den Zylinder. Der mit dem Glasstöpsel versperrte Zylinder wird 2—3 min geschüttelt und das Schütteln wird innerhalb 30 min ab und zu wiederholt.

Hierauf füllt man die Lösung in die Küvette, läßt 5 min stehen und mißt dann den Extinktionskoeffizienten des Sols gegen destilliertes Wasser.

Die Silberkonzentration wird an Hand einer unter denselben Bedingungen gewonnenen Kurve ermittelt. Derartige Eichkurven, die wir mit Hilfe eines Pulfrich-Photometers erhielten (Filter Blau S 47 und Violett S 42) sind in Abb. 3 u. 4 dargestellt.

Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die Kurven verlaufen im Bereich 14—216 μg Ag/ml praktisch linear. Die im Bereiche von 1—14 μg Ag/ml sichtbare Krümmung erklärt sich durch Änderung der Lichtabsorption mit dem Ag : Cu-Verhältnis (siehe Abb. 1, S. 252).

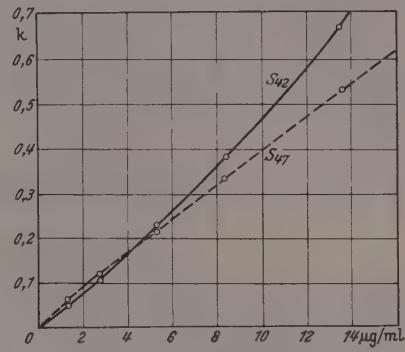


Abb. 3. Eichkurven zur Silberbestimmung in Gegenwart von Kupfer

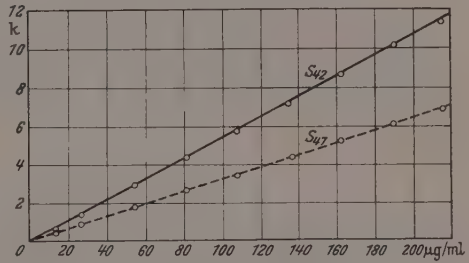


Abb. 4. Eichkurven zur Silberbestimmung in Gegenwart von Kupfer

Tabelle 5

Konzentr. in Analysenlösung μg Ag/ml	Küvette cm	S 47		S 42	
		k	*k*/μg	*k*	*k*/μg
0,54	5	0,024	0,044	0,015	0,028
1,35	5	0,055	0,041	0,045	0,034
2,7	5	0,115	0,042	0,115	0,042
8,1	2	0,327	0,040	0,369	0,045
13,5	1	0,525	0,039	0,672	0,050
27	0,5	0,890	0,033	1,376	0,051
54	0,108	1,780	0,033	2,926	0,054
81	0,108	2,673	0,033	4,306	0,053
108	0,108	3,460	0,032	5,768	0,053
135	0,108	4,320	0,032	7,102	0,053
162	0,108	5,175	0,032	8,731	0,054
189	0,108	6,075	0,032	10,35	0,055
216	0,108	6,850	0,032	11,40	0,053

Wenn die zu untersuchende Lösung außer Silber auch noch bedeutende Mengen von Kupfer enthält (z. B. bei der Silberbiestimmung in Kupfermetall), fügt man ihr zuerst das sulfamidbenzoesaures Natrium hinzu und gibt dann 20%ige Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion gegen Phenolphthalein hinzu. Schließlich behandelt man die Lösung mit dem Natriumcarbonat-Natriumhydroxydgemisch. Zur Aufstellung der Eichkurve benutzt man Lösungen, denen eine bestimmte Kupfermenge (z. B. 100 mg) zugesetzt wird. Man arbeite mit einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung.

Anmerkung. Es wurde auch versucht, an Stelle von gasförmigem Kohlenmonoxyd eine Lösung davon in Alkohol oder Aceton zu verwenden. Diese Arbeitsweise bewährte sich aber nicht, da die erhaltenen Sole nicht beständig und die Extinktionskoeffizienten nicht reproduzierbar waren.

Zusammenfassung

Es wird ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Silbermengen (1—216 μg Ag/ml) beschrieben, das auf der Reduktion des mit p-Sulfamidbenzoesäure erhaltenen Komplexes in alkalischer Lösung durch Kohlenmonoxyd zu einem beständigen Silbersol beruht. Die Extinktion dieses Sols wird gemessen. Das Verfahren, das auch in Gegenwart großer Kupfermengen anwendbar ist, gibt gut reproduzierbare Werte. Wegen seiner einfachen und raschen Ausführung ist es für Serienanalysen geeignet. Ein besonderer Vorteil des Verfahrens ist der weite Bereich der Silberkonzentration, in dem die Bestimmung durchgeführt werden kann.

Literatur

[1] de Brouckère, L., u. R. Petit: Bull. Soc. chim. Belgique **45**, 717 (1956). — [2] Ciuhandu, Gh.: Studii Cercetări Chimie, **IV**, Nr. 3—4, 189 (1956). — [3] Ciuhandu, Gh.: diese Z. **155**, 321 (1957). — [4] Ciuhandu, Gh., D. Ceauşescu u. Gh. Facsko: Studii Cercetări Chimie, **V**, Nr. 1, 79 (1957). — [5] Feigl, F.: diese Z. **74**, 380 (1928). — [6] Feigl, F., u. H. Leitmeier: Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. B **41**, II, 188 (1931); vgl. diese Z. **89**, 362 (1932). — [7] Fischer, H.: Angew. Chem. **46**, 517 (1933); vgl. diese Z. **96**, 128 (1934). — [8] Fischer, H., G. Leopoldi u. H. v. Uslar: diese Z. **101**, 1 (1935). — [9] Jelley, E. E.: J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **51**, 191T (1932); vgl. diese Z. **92**, 277 (1933). — [10] Krainick, H. G.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **26**, 158 (1939); vgl. diese Z. **125**, 378 (1943). — [11] Kuhlberg, L. M., u. S. B. Sserebrjany: Sbirn. Inst. Chem. Techn. Akad. Nauk. USSR. **1937**, Nr. 4, 37; vgl. Chem. Zbl. **1938**, II, 2802. — [12] Makris, C. G., u. R. Menaché: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (3), **22**, 117 (1940). — [13] Schoonover, I. C.: J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 377 (1935); vgl. diese Z. **112**, 59 (1938).

Dr. Gh. Ciuhandu, Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara, Rumänien

Aus der Osram-Studiengesellschaft, Berlin

Zur gravimetrischen Halbmikro- und Mikrobestimmung des Phosphors als 3-Oxin-1-Phosphor-12-Molybdat

Von
G. Gottschalk

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 12. Juli 1957)

1. Einleitung

Nach R. Berg[1] und K. Scharrer[11] liefert Phosphormolybdänsäure in salzsaurer Lösung mit Oxin (= HOx) eine sehr schwer lösliche, rotorange gefärbte Verbindung. Diese wird als Anlagerungsverbindung angesprochen und folgendermaßen formuliert:

$$3\,HOx \cdot H_7\,[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 2\,H_2O \qquad (I)$$
$$M = 2332{,}95$$

Für (I) wird heute besser die nach Untersuchungen von Keggin wahrscheinlichere Vierkoordination geschrieben.

$$\underline{H_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3HOx \cdot 4\,H_2O}. \qquad (Ia)$$

Eine neuere ausführliche Diskussion über die Struktur von Heteropolysäuren siehe z. B. bei F. Hein[8].

Auf Grund der Formulierung (I) oder (Ia) errechnet sich ein Gehalt von 1,328% P bzw. 3,042% P_2O_5.

Sowohl R. Berg als auch F. Hecht und J. Donau[7] rechnen jedoch in der Praxis mit einem empirischen Faktor, der einem Gehalt von 1,337% P bzw. 3,063% P_2O_5 entspricht. Hierbei wird erst nach mindestens 4stündigem Trocknen bei 105° C Gewichtskonstanz erreicht.

Da die Fällungsempfindlichkeit nach Angaben von R. Berg in der Kälte $1 : 7 \cdot 10^6$ (= 14 µg P/100 ml) und in der Wärme $1 : (10—15) \cdot 10^6$ (= 10—7 µg P/100 ml) beträgt, kann der empirische Faktor nicht allein durch Löslichkeitseffekte erklärt werden. Man muß vielmehr eine bei 105° C nur langsam verlaufende Dehydratisierung der frisch gefällten Verbindung annehmen, da der resultierende Umrechnungsfaktor von der Trocknungszeit abhängig ist.

Der nach mindestens 4 Std Trocknen bei 105° C erhaltene Umrechnungsfaktor entspräche einer Verbindung

$$H_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3\,HOx \cdot 3{,}12\,H_2O \qquad (II)$$
$$M = 2317{,}17$$

(II) ist koordinativ dem 3-Ammonium-1-Phosphor-12-Molybdat nach Hundeshagen[9] sehr ähnlich.

$$(NH_4)_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 2\,HNO_3 \cdot H_2O.$$

Die analoge Koordination wird besonders deutlich, wenn man die Oxinverbindung als ein Salz des Oxinkations auffaßt.

$$(HOxH)_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 3\,H_2O \qquad \text{(III)}$$

oder

$$(HOx \cdot H_3O)_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4]$$
$$M = 2314{,}94.$$

Die Verbindung (III) enthält 1,338% P bzw. 3,066% P_2O_5. Der Unterschied zum empirischen Faktor der Verbindung (II) liegt mit weniger als 0,1 Rel% innerhalb der mittleren relativen Abweichung des Verfahrens, die nach R. Berg $\pm$ 0,2 Rel.% betragen soll.

Es lag nahe, eine Trocknung bei 160—165° C zu versuchen, wobei ein dem Finkenerschen[3]

$$(NH_4)_3\,[P(Mo_3O_{10})_4]$$

analoges wasserfreies Salz erwartet werden konnte. Durch ein erstmaliges 120 min langes Trocknen und Nachtrocknen in Intervallen von 60 min bei 160° C konnte das wasserfreie Salz (IV) als eine geeignete stabile und stöchiometrische Wägeform erhalten werden.

$$(HOxH)_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4]$$
$$M = 2260{,}89$$

Umrechnungsfaktoren:
auf P: 0,013700
auf P_2O_5: 0,031393. (IV)

Das wasserfreie Salz ist schwach hygroskopisch. Bei trocken gehaltenem Waage-Gehäuse (Silicagel-Türmchen usw.) ist eine Störung nicht zu befürchten und relativ schnell Gewichtskonstanz zu erreichen.

2. Deutung des Reaktionsmechanismus

Oxin zeigt amphoteres Verhalten. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_s und K_b der Reaktionen

$$HOx(H_2O) \rightleftharpoons Ox(H_2O)^- + H^+$$
$$HOx(H_2O) \rightleftharpoons HOxH^+ + OH^-$$

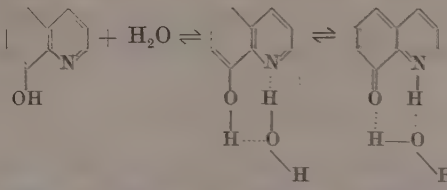
wurden für 20° C gefunden zu[2]:

$$K_s = \frac{[Ox(H_2O)^-] \cdot [H^+]}{[HOx(H_2O)]} = 3{,}1 \cdot 10^{-10}$$

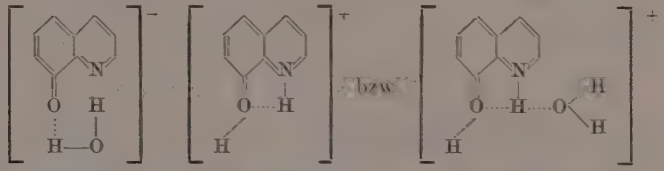
$$K_b = \frac{[HOxH^+] \cdot [OH^-]}{[HOx(H_2O)]} = 6{,}2 \cdot 10^{-10}.$$

Die Farblosigkeit des festen Oxins und seiner Lösungen in wasserfreien organischen Lösungsmitteln weist auf eine phenolische Struktur hin.

Der Umschlag nach Gelb in Anwesenheit von H_2O kann durch eine Umlagerung der farblosen phenolischen in eine gelbe chinoide Struktur gedeutet werden[10]. Dieser Hydratationseffekt wäre, wie folgt, zu formulieren:



Auch die stark gelb gefärbten Oxin-Ionen dürften vorzugsweise in chinoider Struktur vorliegen.



Anion: $\{Ox(H_2O)\}^-$ Kation: $\{HOxH\}^-$ bzw. $\{HOx(H_3O)\}^+$

Durch Umformung der Gleichgewichtsbeziehungen, wobei $[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$ gesetzt wird, folgt der jeweilige Oxin-Ionenteil in % bei verschiedenen p_H-Werten in 1. Näherung aus:

$$\{Ox(H_2O)\} : \alpha_s = \frac{100}{1 + \frac{[H^+]}{K_S}} \quad \%$$

$$\{HOxH^+\} : \alpha_B = \frac{100}{1 + \frac{K_W}{K_B \cdot [H^+]}} \quad \%$$

während sich der undissoziierte Oxinanteil zu:

$$\{HOx(H_2O)\}: \alpha^* = 100 - \alpha_s - \alpha_B \ \%$$

ergibt.

Tab. 1 gibt einen Überblick der Anteile bei verschiedenen p_H-Werten bis $p_H = 7$.

Tabelle 1. *Oxin-Ionen in saurer Lösung (20° C) in Prozenten*

p_H	1	2	3	4	5	6	7
$\{HOxH\}^+$	100	99,9	98.9	90,1	47.7	8.4	0.9
$\{Ox(H_2O)\}^-$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-2}$	0,3
$HOx(H_2O)\}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1	1.1	9,1	52,3	91.6	98.8

Unter den Fällungsbedingungen des Heteropolysalzes $p_H < 1$ liegt praktisch das gesamte Oxin als Oxin-Kation $HOxH^+$ vor, was nicht zuletzt die relativ große Selektivität der Methode bedingt, da etwa vorhandene Kationen nicht mit dem Oxin-Kation reagieren können (große Aktivierungsenergie infolge elektrostatischer Abstoßung).

Der Fällungsvorgang läßt sich als typische Ionen-Ionen-Reaktion formulieren.

$$[P(Mo_3O_{10})_4\,(H_2O)_4]^{3-} + 3\,HOxH^+ \rightarrow [HOx(H_3O)]_3\,(H_2O)\,[P(Mo_3O_{10})_4]$$

Die angegebenen 4 H_2O sind die in I. Sphäre relativ fest gebundenen Hydratwasser des Heteropolysäureanions, die auch in dem frisch gefällten Produkt verbleiben, dessen Zusammensetzung der Struktur (I) bzw. (Ia) entspricht. Die Verbindung spaltet ab 50° C das freie koordinativ gebundene H_2O langsam ab und geht über in Struktur III:

$$[HOx(H_3O)]_3 \cdot [P(Mo_3O_{10})_4].$$

Da der Partialdampfdruck des „freien" H_2O bei 105° C noch relativ klein ist, sind die Trocknungszeiten sehr groß (mehr als 4 Std). Bei einer Erhöhung der Temperatur verschwindet zwar dieses H_2O sehr viel schneller, doch wird gleichzeitig auch das „Brückenwasser" zwischen Oxin-Kation und Heteropolysäureanion in merklichem Betrage abgebaut. Trocknungsversuche zeigen, daß eine stöchiometrisch zusammengesetzte und leicht reproduzierbare Verbindungsform im Temperaturintervall von 100—130° C nicht zu erhalten ist.

Es wurde daher das gesamte Hydratwasser bei 160° C verflüchtigt und die wasserfreie Verbindung ausgewogen.

3. Reagentien und Arbeitsgeräte

Fällungsreagens. Das Reagens wird aus 3 getrennt gehaltenen Lösungen bei Bedarf gemischt.

a) 5,48 g 8-Oxychinolin p. a. Merck (7098) werden in 6 ml konz. Salzsäure (D 1,19) p. a. Merck (317) gelöst und nach Auflösung mit entionisiertem Wasser (Permutitwasser u. a.) zu 100 ml verdünnt.

b) 50 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ p. a. Merck (1182) werden mit Wasser zu 500 ml gelöst.

c) Konz. Salzsäure (D 1,19).

Die Lösungen a) und b) sind in braunen Flaschen längere Zeit haltbar. Trübe Lösungen und solche mit Bodensatz sind zu verwerfen. Das eigentliche Fällungsreagens wird kurz vor dem Gebrauch gemischt und soll innerhalb von 3 Tagen verwendet werden. Die im folgenden angegebene Mischungsfolge ist unbedingt einzuhalten, da sonst leicht Niederschläge von $MoO_2(Ox)_2$, MoO_3 u. a. auftreten können.

In einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen werden 42 ml Salzsäure c) gegeben, die man unter Umschwenken mit 42 ml Molybdatlösung b) versetzt. Nach Durchmischung und Abkühlen werden zu der klaren (!) Lösung unter

Umschwenken 16 ml Oxinlösung a) gegeben. Die gebrauchsfertige Reagenslösung muß vollkommen klar sein. Das so bereitete Fällungsreagens ist etwa

0,24 m an Mo
0,06 m an Oxin
5,4 n an HCl

Das Molverhältnis Mo : Oxin entspricht mit 4 : 1 dem Molverhältnis im Oxinphosphormolybdat.

1 ml Fällungsreagens reicht theoretisch zur Fällung von 0,02 mMol P = 0,62 mg P aus.

Waschflüssigkeit. 0,2 m wäßrige NH_4NO_3-Lösung: 1,6 g NH_4NO_3 mit Wasser zu 100 ml gelöst.

Arbeitsgeräte

Es werden 250 ml- bzw. 150 ml-Jenaer Bechergläser (hohe Form), Jenaer Glasfiltertiegel 63 a G 4 (Gewicht um 8 g), Saugtöpfe nach Witt, Rührwerk und Fällungsregler benötigt.

Das als Fällungsregler bezeichnete Gerät ist ein nach dem Prinzip der Mariotteschen Flasche gebautes Gefäß und erlaubt die Einstellung einer konstanten und reproduzierbaren Tropfgeschwindigkeit an Reagens. Es hat sich bei allen Fällungsoperationen ausgezeichnet bewährt. Zahlreiche, bisher als voluminös bezeichnete Fällungen konnten bei Anwendung des Fällungsreglers kompakt, kristallin und extrem rein erhalten werden (Oxinate, Hydroxyde usw.). Als Rührwerk ist ein Preßluftrührer mit Hohlachse empfehlenswert, da er, wegen der Verschiebbarkeit des Rührers in der Vertikalen, ein bequemes, sicheres und zeitsparendes Arbeiten erlaubt. Abb. 1 zeigt eine Zusammenstellung des Fällungsgerätes.

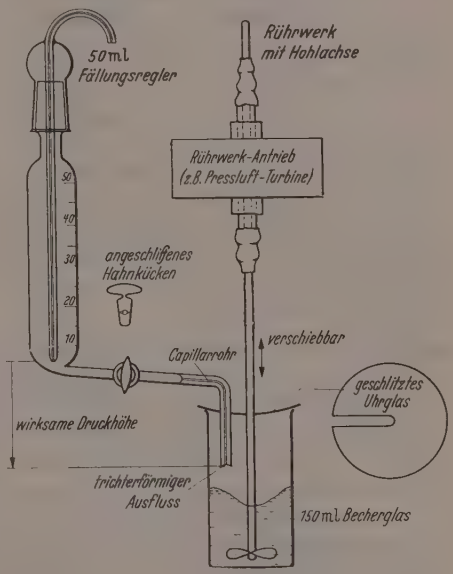


Abb. 1. Fällungsgerät

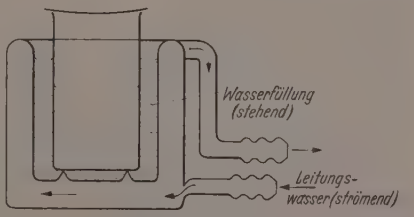


Abb. 2. Kühlgefäß

Die frische Fällung wird vor der Filtration einige Zeit gekühlt. Hierzu eignet sich ein doppelwandiges Gefäß (Abb. 2), das eine schnelle und wirksame Kühlung durch fließendes Leitungswasser oder Thermostatenflüssigkeit ermöglicht. Zur Raumersparnis können 3 oder 4 Gefäße zu einer Einheit zusammengefaßt werden.

4. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Im Rahmen technischer Analysen, bei denen häufig Serienbestimmungen mit möglichst geringem Zeitbedarf gefordert werden, ist eine Einteilung in Arbeitsbereiche vorteilhaft. Dabei sind innerhalb dieser Bereiche die Menge an Fällungsreagens und gegebenen weiteren Zusätzen, das Endvolumen und die Arbeitsbedingungen (Temperatur, Acidität, Nachbehandlung usw.) konstant zu halten.

Im vorliegenden Fall wurden Mengen von 0,05—10 mg P in 2 Teilbereichen gefällt.

Bereich:	Halbmikro	Mikro
P-Menge:	0,5—10 mg	0,05—1,5 mg
Reagensmenge:	40 ml	20 ml
Endvolumen:	150 ml	75 ml

Im folgenden beziehen sich die 1. Werte auf die Halbmikro-, die eingeklammerten Werte auf die Mikrobestimmung.

Ausführung

Eine 0,5—10 (0,05—1,5) mg P enthaltende salz- oder schwefelsaure Analysenlösung wird mit Natronlauge neutralisiert (p_H 2—7; Beginn einer Fällung, die mit wenig Säure gelöst wird) und auf 110 (55) ml gebracht.

Man erhitzt die Lösung unter Rühren auf 70—75° C und tropft aus dem Fällungsregler im Verlaufe von 15 (10) min 40 (20) ml Fällungsreagens zu. Nach 30 min Ausrühren bei 70—75° C zieht man den Rührer hoch, spült mit maximal 3 ml Waschlösung ab und stellt das 250 (150) ml-Becherglas nach sofortigem Umschwenken (!) 60 min in den Becherglaskühler.

Bei Mengen bis zu etwa 0,3 mg P ist der Niederschlag stets dunkelorange gefärbt. Bei kleineren Mengen erscheint er heller, um bei Mengen unter 0,1 mg P eine mehr gelbe, bis grünstichige Färbung anzunehmen. Die Niederschläge sind grob kristallin, haften nicht an Glas und setzen sich schnell ab.

Zur Isolierung des Niederschlages wird die klar gelb gefärbte Lösung über einen Glasfiltertiegel 63 a G 4 dekantiert und der Niederschlag mit den letzten 20 (10) ml Flüssigkeit weitgehend in den Tiegel gebracht. Wenige ml des in einem kleinen Spritzkolben aufgefangen Filtrates werden zum quantitativen Aufbringen letzter im Becherglas verbliebener Niederschlagsreste verwendet, was wegen der geringen Haftfestigkeit der groben Kristalle unschwer möglich ist. Der Niederschlag wird durch Auftropfen von 10 (5) ml Waschflüssigkeit und danach von 2 (1) ml H_2O gewaschen. Man trocknet bei 160° C zunächst 120 min und sodann je 60 min bis zur Gewichtskonstanz.

Eine an und für sich wünschenswerte Verkürzung der Trocknungszeiten durch Waschen mit leicht flüchtigen organischen Lösungsmitteln (Äthanol, Aceton, Äther usw.) ist nicht möglich, da der Niederschlag in ihnen beträchtlich löslich ist, was als typische Eigenschaft von Oxinaten und Heteropolysäuren erwartet werden kann.

5. Grundverfahren

Zur Ermittlung statistischer Bewertungsgrößen des Grundverfahrens (Fällung aus reinen Phosphatlösungen) wurden je 4mal 10; 7; 4; 1 und 0,5 mg P bzw. 1,5; 1; 0,7; 0,4; 0,1 und 0,05 mg P vorgelegt und nach der allgemeinen Fällungsvorschrift gefällt.

Als Standardlösung wurden Lösungen von KH_2PO_4 nach Sörensen, Merck (1873) nach Gewicht angesetzt und nach Gewicht vorgelegt. Die Lösungen enthielten 5 ml 5 n Schwefelsäure in 1000 ml.

Bei der statistischen Auswertung wurde die wiedergefundene Menge c mit der vorgegebenen Menge b verglichen. Durch ein kürzlich beschriebenes Auswertungsverfahren wurden systematische, zufällige und grobe Fehler aufgedeckt[4,5]. Die korrigierte wiedergefundene Menge (Eliminierung der systematischen Fehler) folgt nach:

$$c_K = (c + X_A) \cdot (1 + \frac{X_R}{100})$$

X_A = Absolutkorrektur
X_R = Relativkorrektur
c = 0,013700 · A (A = Auswaage).

Weitere Einzelheiten sind der angeführten Literatur zu entnehmen. In 10 Blindanalysen mit 40 ml Reagens wurde als Blindwert gefunden:

$$n_B = 10;\ \overline{X}_B = 2{,}9\ \mu g\ P;\ s_B = \pm 3{,}1\ \mu g\ P.$$

Daraus errechnet sich eine Nachweisgrenze b_N von:

$b_N = |\overline{X}_B| + \sqrt{2} \cdot s_B \cdot t\,(99{,}9) = 24\ \mu g$ P in 150 ml Volumen und 40 ml Reagens.

Die Tab. 2 bringt eine Zusammenstellung der gefundenen statistischen Bewertungsgrößen.

Tabelle 2. *Bewertungsgrößen des Grundverfahrens*

Bereich		Halbmikro	Mikro
P-Menge		10—0,5 mg P	1500—50 µg P
Zahl der Analysen n		20	24
Freiheitsgrad f		18	22
Standardabweichung s		± 0,0060 mg P	± 3,0 µg P
Absoluter Fehlerbereich T*	S = 99%	± 0,017 mg P	± 8,6 µg P
	S = 99,9%	± 0,024 mg P	± 11,5 µg P
Relativer Fehlerbereich Q	S = 99%	± (0,17 bis 3,5) Rel.%	± (0,57 bis 17) Rel.%
	S = 99,9%	± (0,24 bis 4,7) Rel.%	± (0,77 bis 23) Rel.%
Korrekturgrößen	X_A	+ (0,0028 ± 0,0022) mg P	+ (1,5 ± 1,0) µg P
	X_R	+ (0,238 + 0,037) Rel.%	+ (0,277) ± 0,120) Rel.%

* $T = s \cdot t$ (t = Integralgrenzen der t-Verteilung[6]).

Die Absolutkorrekturen $X_A > 0$ (Unterbefunde) sind statistisch rein zufällig von Null verschieden. Sie sind ebenso wie die Blindwerte innerhalb des absoluten Fehlerbereiches und daher für die praktische

Bestimmung ohne Bedeutung. Aus den X_A-Werten ergeben sich die folgenden Nachweisgrenzen:

Halbmikro: $b_N = 0{,}0028 + \sqrt{2} \cdot 0{,}0060 \cdot 3{,}92 = 36\ \mu g$ P/150 ml

Mikro: $b_N = 0{,}0015 + \sqrt{2} \cdot 0{,}0030 \cdot 3{,}79 = 18\ \mu g$ P/75 ml

Die Relativkorrektur X_R des Halbmikrobereiches ist statistisch stark gesichert und die des Mikrobereiches nur wahrscheinlich von Null verschieden. Es konnten keine Anzeichen dafür gefunden werden, daß die Ursachen dieses systematischen Fehlers (Unterbefund) auf eine fehlerhafte Standardlösung oder einen unstöchiometrischen Umrechnungsfaktor zurückzuführen sind. Es zeigt sich vielmehr, daß die Produkte aus der in Lösung gebliebenen P-Konzentration und der verbleibenden Konzentration an freiem Oxin angenähert konstant sind. Es wird weiter unten noch gezeigt, daß die Relativkorrektur die Löslichkeit des Oxinphosphormolybdats berücksichtigt und mithin auch bei praktischen Analysen von Bedeutung ist.

Die Standardabweichung von $s = \pm 0{,}0060$ bzw. $\pm 0{,}0030$ mg P entspricht $s = \pm 0{,}44$ bzw. $\pm 0{,}22$ mg Oxinphosphormolybdat. Zur Auswaage der Niederschläge wurden Halbmikrowaagen mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 0{,}05$ bzw. $\pm 0{,}01$ mg verwendet, so daß bei der notwendigen Doppelwägung theoretisch $\pm 0{,}10$ bzw. $\pm 0{,}02$ mg Abweichung erwartet werden kann. Man erkennt, daß die sehr viel größere Standardabweichung nicht von der Wägegenauigkeit allein, sondern in viel stärkerem Maße von der Arbeitstechnik abhängt.

6. Der Einfluß der Arbeitsbedingungen

Nach der gegebenen Arbeitsvorschrift ist die Salzsäurekonzentration sowohl im Halbmikro- wie auch im Mikrobereich etwa 1,5 n. Eine Variation im Bereich 3 bis 1 n bleibt ohne Einfluß.

Eine entscheidende Bedeutung kommt der Reagenskonzentration zu, da sie die Löslichkeitsverhältnisse bestimmt und gegebenenfalls relative systematische Fehler verursachen kann.

Tab. 3 bringt die Ergebnisse bei verschiedenen Reagenszusätzen. Die angegebenen Daten sind Mittelwerte aus je 4 Bestimmungen. $\bar{A} = (\bar{c} - \bar{b})$ sind die Differenzen zwischen wiedergefundener und vorgegebener P-Menge. V_R = Reagensmenge und V_E = Endvolumen.

Danach lassen sich mit 20 ml und 10 ml Reagens in 150 ml Endvolumen nur 1 und weniger mg P mit der Standardabweichung des Grundverfahrens erfassen. Bei allen übrigen Reagenskonzentrationen treten beträchtliche Unterbefunde auf.

In Tab. 4 sind alle Bestimmungsgruppen des Grundverfahrens und der Tab. 3 zusammengefaßt, bei denen $\bar{A} > T(99) = 0{,}017$ mg P ist.

$\bar{A}$ und der Reagensüberschuß $V_{ü} = V_R - \frac{\bar{b}}{0{,}62}$ wurde in entsprechende Konzentrationen P (c_1) und Oxin (c_2) umgerechnet.

Tabelle 3. *Variation der Reagensmenge*

V_R ml	V_E ml	$\bar{b}$ mgP	$\bar{A}$ mgP	V_R ml	V_E ml	$\bar{b}$ mgP	$\bar{A}$ mgP
40	150	15	— 0,031	—	—	—	—
		10	— 0,062*			1,5	— 0,016
20	150	1	— 0,003	5	75	0,4	— 0,009
		0,5	+ 0,005			0,05	— 0,012
		6	— 0,979			0,6	— 0,264*
10	150	1	— 0,007	1	75	0,1	— 0,017
		0,5	± 0,000			0,05	— 0,017

* Fällung erst nach 20 Std Absetzen filtriert.

Tabelle 4. *Konzentrationsprodukt: Phosphor × Oxin*

$\bar{b}$ mgP	V_R ml	V_P ml	V_u ml	$\bar{A}$ mgP	c_1 mol · L^{-1}	c_2 mol · L^{-1}	$c_1 \cdot c_2$
6	10	150	0,32	— 0,979	$210 \cdot 10^{-6}$	$0{,}13 \cdot 10^{-3}$	$27 \cdot 10^{-9}$
0,6	1	75	0,32	— 0,264	$110 \cdot 10^{-6}$	$0{,}26 \cdot 10^{-3}$	$29 \cdot 10^{-9}$
10	20	150	3,9	— 0,062	$13 \cdot 10^{-6}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-9}$
15	40	150	15,8	— 0,031	$6{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6{,}3 \cdot 10^{-3}$	$42 \cdot 10^{-9}$
10	40	150	23,9	— 0,024	$5{,}2 \cdot 10^{-6}$	$9{,}6 \cdot 10^{-3}$	$50 \cdot 10^{-9}$
7	40	150	28,7	— 0,022	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$	$11{,}5 \cdot 10^{-3}$	$54 \cdot 10^{-9}$

Als Mittelwert des Konzentrationsproduktes erhält man:

$$[P] \cdot [HOx] \simeq 37 \cdot 10^{-9} \text{ bei } [H^+] = 1 \text{ bis } 3 \text{ normal.}$$

Nur bei geringen Reagenskonzentrationen ist die Absetzzeit von Bedeutung. Wird unter den im Abschnitt 3 beschriebenen Arbeitsbedingungen gefällt, so sind die Auswaagen auch nach 20 Std Absetzen unverändert. Nur bei Fällungen von weniger als 200 μg P in Gegenwart von Fremdionen ist ein 20stündiges Absetzen empfehlenswert.

Betrachtet man im Halbmikrobereich einen Wert mit ± 0,05 mg und im Mikrobereich mit ± 0,03 mg Abweichung als konstant, so wird

bei 332 Auswaagen eine Konstanz nach folgenden Wägungen erzielt:

nach der 1. Wägung:	240	(72,3%)
nach der 2. Wägung:	73	(22,0%)
nach der 3. und mehr Wägungen:	19*	(5,7%)

7. Die Fällung in Gegenwart von Eisen

Wird die P-Fällung in Gegenwart von Fe^{III} vorgenommen, so treten bereits im Halbmikrobereich bis zu 5% Unterbefunde [2 mMol Fe^{III} anwesend] auf. Auch die Streuung s^2 ist gegenüber dem Grundverfahren mehr als 5mal größer.

Trennt man Fe^{III} durch Ionenaustausch (Kationenaustauscher H^+-Form) ab, so sind Unterbefunde und Streuung noch wesentlich größer, da das gebundene Fe^{III} beträchtliche Mengen an PO_4^{3-} festhält.

Die störende Komplexbildung von Fe^{III} mit PO_4^{3-} wird durch Maskierung des Fe^{III} mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA), $Na_2[H_2Y]$, verhindert, wie im folgenden gezeigt wird.

Es wurden die gleichen P-Mengen wie beim Grundverfahren vorgelegt. Nach Zugabe von jeweils 2 mMol = 111 mg Fe^{3+} als $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ p. a. Merck (3943) wurde mit 2 ml 0,1 m Sulfosalicylsäure versetzt und nach Einstellen auf p_H 2—3 (2 n NaOH) mit 0,1 m $Na_2(H_2Y)$ bis zum Verschwinden der Violettfärbung versetzt. Im übrigen wurde nach der allgemeinen Fällungsvorschrift weiterbehandelt. Die ermittelten Daten wurden wie beim Grundverfahren statistisch ausgewertet.

In 10 Blindanalysen mit 40 ml Reagens (150 ml Endvolumen) wurde als Blindwert gefunden:

$$n_B = 10;\ \bar{X}_B = 2{,}4\ \mu g\ P;\ s_B = \pm 0{,}8\ \mu g\ P.$$

Dieser Blindwert stimmt mit dem beim Grundverfahren ermittelten Blindwert innerhalb der Streugrenzen überein, was zu erwarten ist, da das verwendete Fe-Präparat maximal nur 0,0005% PO_4 = 0,00016% P (d. h. bei 2 mMol weniger als 0,9 μg P) enthalten soll.

Die Tab. 5 bringt eine Zusammenstellung der gefundenen Bewertungsgrößen.

Die Absulotkorrekturen $X_A < 0$ (Überbefunde) sind rein zufällig bzw. nur wahrscheinlich von Null verschieden. Sie liegen ebenso wie die Blindwerte innerhalb des absoluten Fehlerbereiches und sind daher für eine praktische Bestimmung ohne Bedeutung.

Während die Relativkorrektur X_R im Halbmikrobereich nur rein zufällig von Null verschieden ist, ergibt sich im Mikrobereich ein statistisch gesicherter X_R-Wert (Ursachen siehe Grundverfahren). Die X_R-Werte des Grundverfahrens und des Verfahrens in Gegenwart von Fe^{3+} unterscheiden sich nur wahrscheinlich (Halbmikro) bzw. rein zufällig (Mikro). Auch die Streuungen s^2 sind in jedem Fall nur zufällig voneinander verschieden.

* Ausschließlich im Halbmikrobereich bei Auswaagen über 500 mg.

Damit ist erwiesen, daß 2 mMol Eisen(III) praktisch ohne Einfluß auf das Grundverfahren sind, wenn sie durch ÄDTA maskiert werden.

Auf Grund der Nachweisgrenze des Mikroverfahrens von $b_N = 10\,\mu g$ P lassen sich noch 0,01% P in 100 mg Fe erfassen.

Tabelle 5. *Bewertungsgrößen in Gegenwart von 2 mMol Fe^{3+} als ÄDTA-Komplex*

Bereich		Halbmikro	Mikro
P-Menge		10—0,5 mg P	1500—50 μg P
Zahl der Analysen n		20	24
Freiheitsgrad f		18	22
Standardabweichung s		± 0,0059 mg P	± 4,0 μg P
Absoluter Fehlerbereich T	$S = 99\%$	± 0,017 mg P	± 11,3 μg P
	$S = 99{,}9\%$	± 0,023 mg P	± 15,2 μg P
Relativer Fehlerbereich Q	$S = 99\%$	± (0,17 bis 3,3) Rel.%	± (0,75 bis 23) Rel.%
	$S = 99{,}9\%$	± (0,23 bis 4,6) Rel.%	± (1,01 bis 30) Rel.%
Korrekturgrößen	X_A	—(0,0006±0,0021) mg P	— (3,4 ± 1,3) μg P
	X_R	+(0,101 ± 0,037) Rel.%	+ (0,489 ± 0,158) Rel.%

Ähnlich große Stabilitätskonstanten wie der Fe^{III}-ÄDTA-Komplex mit 10^{25} besitzen auch die ÄDTA-Komplexe von Sc (10^{23}); Ti^{III} (10^{24}); Zr^{IV} (10^{21}); Th^{IV} (10^{23}); Cr^{III} (10^{25}); In^{III} (10^{25}); Tl^{III} (10^{20}); Sb^{III} (10^{24}) und Bi^{III} (10^{21}) u. a., so daß auch in Gegenwart von 2 mMol dieser Ionen eine Störung der P-Fällung durch ÄDTA-Maskierung weitgehend verhindert werden sollte. Eine Konzentration von 0,02 molar möge jedoch nicht überschritten werden.

8. Fällung in Gegenwart beliebiger Kationen

In einer weiteren Versuchsreihe wurde in Gegenwart von je 100 mg an Al ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$); Mg ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$); Mn($MnCl_2 \cdot 4H_2O$); Co($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) Ni($NiSO_4 \cdot 7H_2O$); Cu($CuCl_2 \cdot 2H_2O$); Zn($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) und Cd($CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$) gefällt. Es wurde eine Lösung verwendet, die 800 mg Metall in 50 ml enthielt und die 0,1 n an freier Schwefelsäure war. Die Salze waren p.a.-Substanzen bzw. reinste Präparate der Fa. Merck. Die bei jeder Fällung anwesenden 800 mg Metall entsprechen insgesamt 17 mMol an Metallen und ferner 30 mMol Cl^- und 6,6 mMol SO_4^{2-}.

Es wurden die gleichen P-Mengen wie beim Grundverfahren vorgelegt. Nach Zugabe von 800 mg Metall wurde entsprechend eingeengt, mit NaOH neutralisiert (Beginn einer Fällung, die mit 2 n Salzsäure gerade wieder in Lösung gebracht wurde)

und nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift gefällt. Die Ergebnisse wurden wie beim Grundverfahren statistisch ausgewertet.

In 10 Blindanalysen mit 40 ml Reagens (150 ml Endvolumen) wurde gefunden:

$$n_B = 10;\ \bar{X}_B = 30{,}7\ \mu g\ P;\ s_B = \pm 5{,}2\ \mu g\ P.$$

Lediglich bei $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ und NaOH wird die Angabe $PO_4 < 0{,}0005\%$ gemacht. Unter der Voraussetzung, daß ein Grenzwert von 0,005% bei den übrigen Substanzen nicht überschritten wird, sollte der Blindwert theoretisch kleiner als 170 μg PO_4 = 53 μg P sein. Die Tab. 6 bringt eine Zusammenstellung der gefundenen Bewertungsgrößen.

Tabelle 6. *Bewertungsgrößen in Gegenwart von 800 mg Metall (17 mMol)*

Bereich		Halbmikro	Mikro
P-Menge		10—0,5 mg P	1500—50 μg P
Zahl der Analysen n		20	24
Freiheitsgrad f		18	22
Standardabweichung s		$\pm$ 0,0067 mg P	$\pm$ 9,9 μg P
Absoluter Fehlerbereich T	$S = 99\%$	$\pm$ 0,019 mg P	$\pm$ 27,8 μg P
	$S = 99{,}9\%$	$\pm$ 0,026 mg P	$\pm$ 37,4 μg P
Relativer Fehlerbereich Q	$S = 99\%$	$\pm$ (0,19 bis 3,8) Rel.%	$\pm$ (1,9 bis 56) Rel.%
	$S = 99{,}9\%$	$\pm$ (0,26 bis 5,2) Rel.%	$\pm$ (2,5 bis 75) Rel.%
Korrekturgrößen	X_A	—(0,0251$\pm$0,0024) mg P	—(55,3 $\pm$ 3,2) μg P
	X_R	—(0,088+0,041) Rel.%	+(0,374$\pm$0,390) Rel.%

Im Halbmikrobereich ist X_A (Überbefund) statistisch stark gesichert und innerhalb der Streugrenzen mit dem Blindwert identisch. Die Relativkorrektur X_R ist rein zufällig von Null verschieden. Die Streuung des Halbmikroverfahrens ist ebenfalls nur rein zufällig von der Streuung des Grundverfahrens verschieden. 17 mMol Metalle in 150 ml Endvolumen, d. h. 0,11 molare Metallösungen, sind damit praktisch ohne Einfluß auf die Bewertungsgrößen des Grundverfahrens.

Im Mikrobereich ist zwar X_R ebenfalls nur rein zufällig von Null verschieden, doch ergibt sich diese Aussage nur, weil die Streuung mehr als 3mal größer als beim Grundverfahren ausfällt. Der stark gesicherte X_A-Wert ist ebenfalls statistisch gesichert größer als der Blindwert. Die größere Streuung im Mikrobereich muß offenbar auf eine unreproduzierbare Mitfällung (Adsorption; Occlusion) an Fremdionen zurückgeführt werden, deren Konzentration hier etwa 0,23 molar ist.

Man darf annehmen, daß die Molarität an jedem einzelnen Metall wie auch an Metallgemischen bis zu 0,1 molar betragen darf, ohne daß eine Änderung der Bewertungsgrößen zu erwarten ist.

Neben den untersuchten Kationen Al; Mg; Mn; Co; Ni; Cu; Zn und Cd sollten auch Be; Ca; Sr; Ba; Hg und Pb bei $c \leqq 0{,}1$ m ohne Einfluß sein, sofern die anwesenden Anionen überhaupt eine entsprechende Löslichkeit ermöglichen.

Ein Zusatz von ÄDTA erscheint nicht nur überflüssig, sondern ist wegen $p_H < 1$ in den meisten Fällen auch unwirksam.

Gibt man die oben genannte Kationenmischung nach P-Zusatz über einen Kationenaustauscher (H^+-Form), so treten ebenso wie bei Fe^{III} bis zu 7% Unterbefunde (X_R) bei 30fach größerer Streuung auf. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß zumindest bei den Erdalkalien eine verlustfreie Entfernung größerer Mengen an Kationen durch Ionenaustausch gelingt.

Von den einwertigen Kationen wurde speziell der Einfluß von NH_4^+ näher untersucht, da NH_4NO_3 als Waschlösung Verwendung findet.

Es wurden je 4 Bestimmungen von 10 und 1 mg P in Gegenwart von 1 g und 100 mg NH_4Cl bzw. NH_4NO_3 unter den Bedingungen des Halbmikroverfahrens durchgeführt.

1 g NH_4^+ als NH_4Cl: Bei normalem Arbeitsverlauf wurden erhöhte Löslichkeitsverluste und mehr als 5-fache Streuungen festgestellt.

10 mg P: — 0,39 mg P
1 mg P: — 0,10 mg P

100 mg NH_4^+ als NH_4Cl: Bei normalem Arbeitsverlauf war die Streuung gegenüber dem Grundverfahren unverändert. Bei 10 mg P tritt noch eine etwas erhöhte Löslichkeit in Erscheinung.

10 mg P: — 0,024 mg P
1 mg P: + 0,001 mg P

100 mg NH_4Cl in 150 ml entspricht der Molarität 0,037. Die obigen Versuche zeigen, daß eine Molarität von $c \leqq 0{,}02$ m an NH_4Cl (etwa 50 mg NH_4Cl in 150 ml) die Bewertungsgrößen des Grundverfahrens praktisch nicht beeinflußt. Bei größeren NH_4Cl-Konzentrationen muß mit Löslichkeitsverlusten gerechnet werden.

1 g NH_4^+ als NH_4NO_3: Bei Ausrühren der gefällten Niederschläge treten teilweise bräunliche Verfärbungen und in einigen Fällen sogar Trübungen auf. Wenn diese getrübten Lösungen unberücksichtigt bleiben, so sind die Streuungen mit denen des Grundverfahrens identisch. Gegenüber dem Grundverfahren sind aber geringe Überbefunde feststellbar.

10 mg P: + 0,025 mg P
1 mg P: + 0,007 mg P

100 mg NH_4^+ als NH_4NO_3: Bei normalem Arbeitsverlauf stimmen sowohl die Streuungen, als auch die systematischen Fehler mit denen des Grundverfahrens praktisch überein:

10 mg P: — 0,002 mg P
1 mg P: + 0,003 mg P

Mithin ist bei NH_4NO_3 $c \leqq 0{,}05$ molar ohne Einfluß.

9. Der Einfluß von Anionen

Die Ergebnisse der Fällung beliebiger Kationen im Halbmikrobereich zeigten, daß

bei Cl^-: $c \leqq 0{,}2$ molar
bei SO_4^{2-}: $c \leqq 0{,}05$ molar.

die Bewertungsgrößen des Grundverfahrens Halbmikro und Mikro nicht beeinflußt wurden.

Der Einfluß von NO_3^- wurde in gesonderten Versuchen ermittelt.

Bei der Fällung von 10 mg und 1 mg P nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift des Halbmikroverfahrens waren bei Fällung in Anwesenheit von 100 mg NO_3^- als $NaNO_3$, ebenso wie bei NH_4NO_3, keine Veränderungen der Bewertungsgrößen des Grundverfahrens feststellbar.

Wurde in Anwesenheit von 1 g NO_3^- als $NaNO_3$ gefällt, so traten bei Ausrühren der Fällung dunkle, grünbraune Trübungen und starker Geruch nach Nitrose auf. Die Niederschläge waren schlecht filtrierbar und unbrauchbar (scheinbare Überbefunde zwischen 0,5 und 2,7 mg P). Wenn im Gegensatz zur allgemeinen Arbeitsvorschrift sofort nach der Fällung filtriert wurde, so konnte die durch Oxydation hervorgerufene Trübung zumeist vermieden werden, und man erhielt Ergebnisse, die sich vom Grundverfahren nur in einer 2—3fachen Standardabweichung unterschieden. Wie in Abschnitt 7 gezeigt worden ist, sind die Störungen bei 1 g NH_4NO_3 anstatt $NaNO_3$ wesentlich geringer. Offenbar fand in der relativ stark salzsauren Endlösung eine weitgehende Eigenzerstörung des NH_4NO_3 statt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß für $c \leqq 0{,}05$ m an NO_3^- eine Veränderung der Bewertungsgrößen des Grundverfahrens nicht zu erwarten ist.

Da BO_3^{3-} praktisch keine Heteropolysäuren mit MoO_4^{2-} bildet, ist eine Störung durch B bei $c \leqq 0{,}05$ molar kaum zu erwarten. AsO_4^{3-} wird zweckmäßig durch Eindampfen einer salzsauren SO_2-haltigen Lösung vertrieben bzw. zu As^{III} reduziert und somit unschädlich gemacht. SiO_2 kann zumeist durch Eindampfen mit Salzsäure abgeschieden und abfiltriert werden, während sich Ge bei gleicher Behandlung weitgehend verflüchtigt. Die normale P-Bestimmung wird bei Gegenwart von Mo und W stark gestört, da stets MoO_3 und besonders WO_3 mitgefällt wird. Es gelingt jedoch, 0,005% P in Mo durch Maskierung des Mo mit Citronensäure (1 g Mo mit 10 ml 1 m Citronensäure) sicher zu erfassen. Oxalsäure und Weinsäure sind zur Maskierung weniger gut geeignet. Bei W wurde bisher kein geeignetes Maskierungsmittel gefunden. Über weitere Einzelheiten soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Zusammenfassung

Nach einer Diskussion der Grundlagen der Fällung von P als 3-Oxin-1-Phosphor-12-Molybdat wurde eine erprobte allgemeine Arbeitsvorschrift für die Fällung von 10 bis 0,5 (Halbmikro) und 1 bis 0,05 (Mikro) mg P gegeben. Das durch Modellanalysen erschlossene Zahlenmaterial wurde

statistisch ausgewertet. Absolute systematische Fehler wurden als rein zufällig verschieden von Null oder von einem gesondert ermittelten Blindwert gefunden. Es wurde jedoch ein statistisch gesicherter relativer systematischer Fehler festgestellt, der eine Relativkorrektur bedingt. Als Ursache dieses systematischen Fehlers sind Löslichkeitsverluste wahrscheinlich. Die nach:

$$c_K = R \cdot F \cdot A$$
$$R = (1 + X_R/100) = 1{,}00258$$

F = Umrechnungsfaktor, A = Auswaage an 3-Oxin-1-Phosphor-12-Molybdat

berechneten Ergebnissen besitzen eine Standardabweichung von:

Halbmikro:	$s = \pm 0{,}006$ mg P	$(n = 20)$
Mikro:	$s = \pm 3{,}0$ μg P	$(n = 24)$

Standardabweichung und systematische Fehler werden in 0,02 molaren Fe^{III}-ÄDTA-Lösungen und in 0,1 molaren unmaskierten Lösungen von Al und 2-wertigen Kationen (Mg; Mn; Co; Ni; Cu; Zn; Cd) praktisch nicht beeinflußt. Für Cl^- mit $c \leqq 0{,}2$ molar, SO_4^{2-} und NH_4NO_3 mit $c \leqq 0{,}05$ molar sind ebenfalls störungsfreie Bestimmungen zu erwarten. Über Anwendungen dieser selbst für die Gravimetrie außerordentlich genauen P-Bestimmungsmethode auf praktische Analysen soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Frl. M. Dunkel sei für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche gedankt.

Literatur

[1] Berg, R.: Z. angew. Chem. **41**, 611 (1928); Die analyt. Vwdg. von Oxin und seinen Derivaten. II. Aufl. Stuttgart: Enke-Verlag 1938, S. 91ff. — [2] D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker u. Physiker. II. Aufl., S. 846. Springer-Verlag 1949. — [3] Finkener, R.: diese Z. **21**, 566 (1882). — [4] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: Statistik in d. chem. Analyse I; diese Z. **159**, 81 (1957). — [5] Gottschalk, G., u. P. Dehmel: Statistik in d. chem. Analyse II; diese Z. (in Vorbereitung). — [6] Siehe z. B. Graf, U., u. H. J. Henning: Formeln und Tabellen d. math. Statistik. Springer-Verlag 1953, S. 61. — [7] Hecht, F., u. J. Donau: Anorg. Mikrogewichtsanalyse. Springer-Verlag 1940, S. 256f. — [8] Hein, F.: Chem. Koordinationslehre. Leipzig: Verlag Hirzel 1950, S. 550—571. — [9] Hundeshagen, F.: diese Z. **28**, 164 (1889). — [10] Pfeiffer, H.: Org. Molekülverbindungen. S. 418 (1927). — [11] Scharrer, K.: Biochem. Z. **261**, 444 (1933); vgl. diese Z. **104**, 374 (1936). — [12] Treadwell, F. P.: Kurzes Lehrb. d. analyt. Chem., Bd. II. Deuticke-Verlag 1939, S. 371f.

Dr. G. Gottschalk, i. Fa. Osram G. m. b. H.,
Berlin-Charlottenburg 2, Ernst-Reuter-Platz

Fac. Science, Cairo University, Cairo, Guiza (Egypt)

Electrometric Titrations with the Gold Electrode

By
H. KHALIFA and A. M. DAESS

With 5 Figures in the text

(Eingegangen am 22. Juli 1957)

Most of the inert metals such as tungsten[1], antimony[5], tellurium[7], molybdenum[2], arsenic[9] and chromium[8] were applied satisfactorily as indicator electrodes in acid-base titrations and also for determining with different degrees of accuracy the dissociation constants of weak acids. It was also found in the case of chromium that the passivity of the metal which contributes to its inertness apparently and which does not affect the permeability of its surface to electrons provides the metal with the additional advantage that it can function also as an indicator electrode in redox titrations[8].

In this investigation it is aimed to find out whether gold, which is a noble metal and shows a great tendency for passivity, can be applied as indicator electrode in both acid-base and redox titrations. As already shown by PTITSYN and KOZLOV[6], titration of thiosulphate with iodine can be carried out satisfactorily with the gold electrode.

Experimental

The electrodes. The gold electrodes consisted of spectroscopically pure rods 3 mm in diameter and 3 cm in length fitted to glass tubings of about the same diameter with the aid of a suitable coating of paraffin wax. Electrical contact was maintained through a copper wire welded to the end of the electrode placed in the glass tubing. In each experiment two electrodes were used, one of which was always polished with fine emery paper before use and another which was left without treatment.

The solutions. As in the previous cases studied[2,7,8], it was found necessary to construct time-potential curves with the object of testing the constancy of potential set by the electrodes throughout the titrations and the time sufficient for equilibrium to be attained before starting an experiment. It is also important for the sake of finding out the p_H range within which the electrode functions as an indicator for H^+ ions. For this purpose the electrode behaviour of gold was studied in the CLARK and LUBS series of buffers (p_H 1—10), the ringer buffers (p_H 11—12) and the Universal buffer mixture of BRITTON and ROBINSON. These were checked for their p_H by the aid of a glass electrode. The acids to be titrated were chosen and prepared as in previous investigations[2,7,8].

The materials used in the oxidation reduction titration included potassium permanganate, potassium dichromate, ferrous sulphate, vanadium chloride, thallous acetate. These were prepared from the AnalaR or purified products and standardised using recommended procedures[3].

The titration device and the working procedure were the same as previously described[2,7,8]. All potential measurements were performed at a constant temperature in an air or water thermostat adjusted at 30° ± 0.1° C.

Results

The Neutralisation Processes

The effect of time on the electrode potential. The curves shown in Fig. 1 indicate that the potentials set at p_H-values 1 to 12 by both polished and unpolished electrodes after the attainment of equilibrium, which usually need ~1 h after immersion manifest but slight variations amounting in the average to ~ 8 mv over a period of 120 min. They further indicate that massive gold can be safely applied as indicator electrode in neutralisation processes as drifts in potential are not liable to take place as the p_H changes during titration. Consequently, it is desirable before any set of titrations, to bathe the electrodes in the acid solution for that period of time.

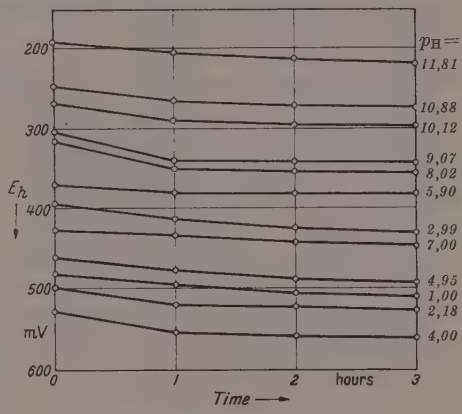


Fig. 1. Effect of time on the electrode potential

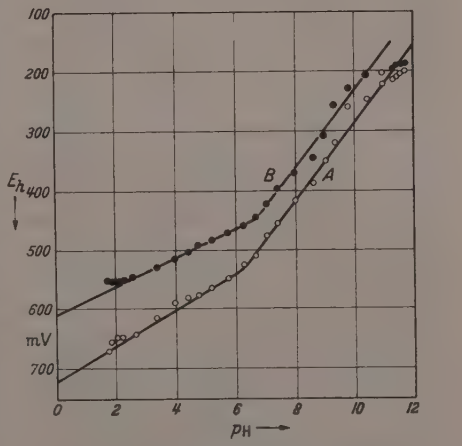


Fig. 2. E_h-p_H-relation. *A* polished electrode. *B* unpolished electrode

The E_h-p_H relation. In constructing a calibration curve for the gold electrode, 50 ml of the universal buffer mixture of BRITTON and ROBINSON were titrated with 0.2 N NaOH solution using gold as the indicator electrode. The curves shown in Fig. 2 were obtained by plotting the potentials set against p_H as measured by the hydrogen electrode.

They are characterised by two sections within the p_H ranges 2—6 and 6—11 with the respective $\Delta E / \Delta p_H$ of 29 and 67 mv for the polished electrode. 25 and 63 mv for the aged electrode. These on extrapolation yield the respective E'_0 values of 725, 952, 610 and 810 mv. Although the p_H-potential gradients lying on the acid side of p_H 6 show considerable deviation from that of the hydrogen electrode (amounting to 60 mv per unit p_H change at 30° C), yet they indicate that both polished and unpolished gold electrodes can be safely applied for detecting the end points in neutralisation reactions. Under these conditions, the gold electrodes show a behaviour different from that observed in stagnant buffer solutions although somewhat regular variation of potential with p_H throughout a wide range was observed.

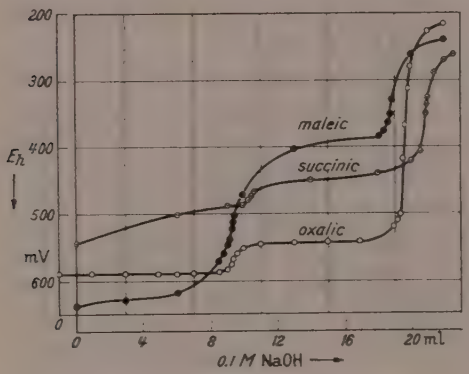


Fig. 3. Neutralisation curves for acids

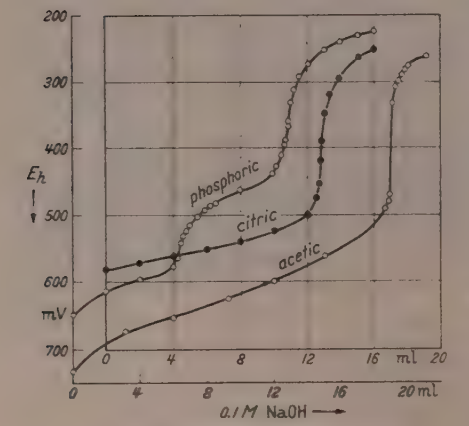


Fig. 4. Neutralisation curves for acids

The neutralisation curves. The neutralisation curves of the aforementioned acids some of which are shown in Figs. 3 and 4 are all characterised by reasonable jumps in the region of the end point amounting in the average to about 200 mv in case of HCl, HNO_3, and H_2SO_4. The inflections are sharp enough to permit detection of the end points which coincide closely with the equivalent points irrespective of other conditions such as the nature of the electrode. With acetic acid, steep inflections in the region of the theoretical end point amounting to 136 and 96 mv per 0.1 ml of alkali hydroxide were obtained for the polished and aged electrodes respectively.

Boric acid alone yielded a very poor inflection but in the presence of glycerol or mannitol the titration curve is characterised by an inflection which although not steep enough, yet it occurs very close to the region of the theoretical end point and amounts to ~ 100 mv. The neutralisation curves of the dibasic acids show two inflections, the first of which, except in case of maleic acid is not sharp. The second inflection, on the other hand, amounts to 50—200 mv. From the tribasic acids titrated, phosphoric acid yields two inflections corresponding to the first and second steps of ionisation whereas citric acid shows but one inflection corresponding to the third step of dissociation. In all cases the inflection points occur fairly close to the theoretical end points indicating that both polished and unpolished gold electrodes are quite sensitive and provide a suitable means of determining the end points in neutralisation reactions.

For the sake of comparison, the theoretical and the experimental end points determined by the gold and platinum electrodes together with the percent error are listed in Table 1.

Table 1

Acid	End point by indicator	End point by polished gold	% Error	End point by platinum	% Error
HCl	20.25	20.28	0.15	20.25	0.00
HNO_3	18.65	18.67	0.11	18.67	0.11
H_2SO_4	19.75	19.74	0.05	19.68	0.35
Acetic	19.00	18.97	0.16	18.97	0.16
Boric	20.50	20.37	0.64	20.40	0.49
Oxalic	20.50	20.55	0.24	20.50	0.00
Malonic	21.08	21.10	0.09	21.14	0.28
Succinic	20.58	20.60	0.10	20.70	0.58
Maleic	18.34	18.50	0.87	18.30	0.22
Tartaric	18.76	18.83	0.37	18.83	0.37
Citric	12.63	12.70	0.55	12.72	0.72
H_3PO_4	12.80	12.83	0.23	12.82	0.16

The above data show fair agreement between the results obtained by polished gold and platinum electrodes. The aged gold electrode gave results which deviated slightly from those of platinum.

Apart from its successful use as indicator electrode in neutralisation reactions the massive gold electrode failed to act as a means of determining hydrogen ions. This conclusion is visualised by the high pK'_a-values corresponding to the different neutralisation stages of the titrated acids and their considerable deviation from the values reported by other authors. These values were calculated using the well-known HENDERSON[10]-HASSELBACH[4] relation.

The Oxidation Reduction Processes

The gold electrode was applied by PTITSYN and KOZLOV[6] in oxidation reduction reactions for the titration of thiosulphate with iodine. In this investigation the study is extended to other oxidants and reductants in view of finding out whether gold is of general applicability as an indicator electrode in these titrations.

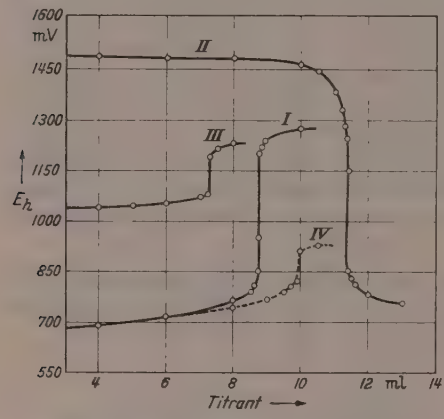


Fig. 5. Oxidation-reduction curves. *I* $Fe^{2+}/KMnO_4$, *II* $KMnO_4/Fe^{2+}$, *III* $V^{4+}/KMnO_4$, *IV* $Fe^{2+}/K_2Cr_2O_7$

As may be seen from the data shown in Table 2 and Fig. 5, it is apparent that the gold electrode can be successfully applied for detecting the end points in redox titrations. The inflections at the end points are of the same magnitude as those obtained by a platinum indicator electrode. It is also apparent that the volumes of the titrant

Table 2

Titration System	Inflection with Pt per 0.1 ml of titrant mV	Inflection with Au per 0.1 ml of titrant mV	Theoretical end point ml	end point with Pt ml	end point with Au ml
Fe^{2+} in 2 N H_2SO_4 with MnO_4^-	440	365	8.76	8.75	8.75
MnO_4^- in 4 N H_2SO_4 with Fe^{2+}	324	325	11.42	11.41	11.41
Fe^{2+} in 2 N HCl with $Cr_2O_7^{2-}$	72	93	9.92	9.91	9.91
$Cr_2O_7^{2-}$ in 2 N HCl with Fe^{2+}	61	50	10.08	10.08	10.08
V^{4+} in 2 N H_2SO_4 with MnO_4^-	122	118	7.26	7.24	7.24
MnO_4^- in 4 N H_2SO_4 with V^{4+}	95	100	6.60	6.63	6.63
Alkaline reactions:					
Tl^+ in 0.25 N NaOH with MnO_4^-	117	100	—	14.75	14.75
MnO_4^- in 0.25 N NaOH with V^{4+}	76	65	7.84	7.78	7.79

consumed till the end point coincide fairly well with those obtained in case of the platinum electrode and with the theoretical values calculated from the normalities of the solutions.

Summary

Massive gold because of the passivity of the oxide formed on its surface can be used as a substitute for platinum in electrometric titrations including acid-base and oxidation-reduction systems. The end points are attended with large jumps on the curves and coincide satisfactorily with those obtained using the hydrogen or platinum electrode or by other method.

Acknowledgment. The authors wish to express their thanks to Dr. I. M. Issa for his valuable help and criticism.

References

[1] Baylis, J. R.: Ind. Engng. Chem. **15**, 852 (1923); Britton, H. T. S., and E. N. Dood: J. chem. Soc. **1931**, 829; cf. Z. anal. Chem. **108**, 275 (1937). — [2] Brintzinger, H., and B. Rost: Z. anal. Chem. **120**, 161 (1940); Issa, I. M., and H. Khalifa: Anal. chim. Acta **10**, 567 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 443 (1954). — [3] Cited in H. T. S. Britton: Hydrogen Ions, vol. I, Chapman & Hall, London (1942) pp. 301—311. — [4] Hasselbach, K. A.: Z. Biochem. **78**, 112 (1915). — [5] Kolthoff, I. M., and B. D. Hartong: Recueil Trav. chim. Pays-Bas. **44**, 113 (1925); cf. Z. anal. Chem. **80**, 206 (1930). — [6] Ptitsyn, B. V., and V. A. Kozlov: Ž. anal. Chim. **2**, 259 (1947). — [7] Tomíček, O., and F. Poupé: Collect. czechoslov. chem. Commun. **8**, 520 (1936); cf. Z. anal. Chem. **111**, 103 (1937/8); Tourky, A. R., I. M. Issa and S. A. Awad: Chim. analytique **37**, 367 (1955); cf. Z. anal. Chem. **151**, 368 (1956). — [8] Tourky, A. R., I. M. Issa and H. Khalifa: Anal. chim. Acta **11**, 563 (1954); cf. Z. anal. Chem. **147**, 31 (1955). — [9] Tourky, A. R., and A. A. Moussa: J. chem. Soc. **1949**, 1297. — [10] Treadwell, F. P., and W. T. Hall: Analytical Chemistry, vol. II, ninth edition 1947.

Dozent Dr. H. Khalifa, Cairo University, Fac. Science, Chem. Dept., Guiza (Egypt)

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

Direkte Bestimmung des Oxydgehaltes von salzartigen Nitriden und Carbiden

Von

R. Juza, H. Puff und H. Witt

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 1. August 1957)

Bei der Durchführung von Untersuchungen an Nitriden und Carbiden, beispielsweise Lithiumnitrid oder Calciumcarbid, war es sehr ungünstig, daß man den Oxydgehalt dieser Präparate indirekt aus dem Fehlbetrag der Gesamtanalyse auf 100% ermitteln mußte. Eine direkte Bestimmung des Sauerstoffs erschien wünschenswert.

In der Folge wird gezeigt, daß man bei Auflösen der genannten Präparate in einem geeigneten Lösungsmittel den Sauerstoff des vorhandenen Oxyds in Wasser überführen kann, das anschließend mit der von Karl Fischer[3] angegebenen Methode bestimmt wird. Grundsätzlich das gleiche Verfahren hat Eberius[1] angewendet, um den Oxydgehalt von Zinkmetall und den Sauerstoffgehalt von verschiedenen Oxyden zu ermitteln. Das von Eberius angewendete Lösungsmittel, Eisessig, in dem 9% HCl gelöst sind, ist für unsere Versuche jedoch nicht geeignet, da es zu heftig reagiert. Für unsere Zwecke ist es ferner notwendig, die Titration im Mikromaßstab durchzuführen.

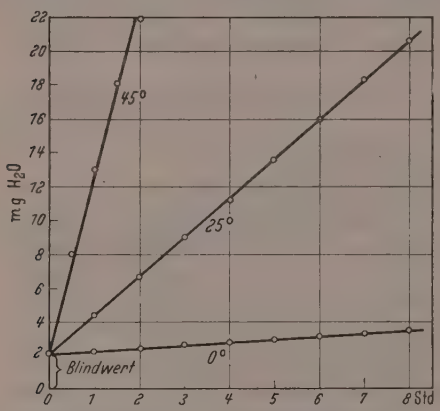


Abb. 1. Veresterung des Lösungsmittelgemischs Methanol/Essigsäure in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich z. B. ein Gemisch von *Pyridin* und *wasserfreier Essigsäure* im Volumverhältnis 2:1. Es bildet sich in diesem Gemisch Pyridiniumacetat und dieses reagiert mit dem in dem Lithiumnitrid vorhandenen Lithiumoxyd unter Ausbildung von Lithiumacetat, Pyridin und Wasser. Das Verfahren hat allerdings den Nachteil, daß ein dunkler, flockiger Niederschlag auftritt. In der Folge erwies sich, daß die Anwesenheit von Methylalkohol diese Fällung verhindert.

Die Mehrzahl der Versuche ist indes ohne Pyridin mit einem Gemisch von *Methanol* und *Essigsäure* im Verhältnis 2:1 durchgeführt worden. Mit diesem Reagens setzen sich die untersuchten Stoffe im allgemeinen in wenigen Minuten um, und das gebildete Lithiumacetat löst sich in dem Reagens auf. Magnesium- und Calciumacetat geben eine farblose Trübung.

I. Experimentelle Angaben

1. Lösungsmittel. Entwässerung von Methanol. Es wurde die Methode von Lund u. Bjerrum[4] angewendet. Zunächst wurde Magnesium mit einer kleinen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler unter Bildung von Magnesiumalkoholat umgesetzt. Anschließend wurde der gesamte Methylalkohol zugegeben, dessen Wasser sich mit dem vorher gebildeten Magnesiumalkoholat umsetzte. Nach der Destillation enthielt der Methylalkohol nur noch 0,006% H_2O.

Entwässerung von Pyridin. Zur Entwässerung wurde das Pyridin nach Zerewitinoff[6] mehrere Tage über Bariumoxyd stehen gelassen und dann am Rückfluß-

kühler gekocht; anschließend wurde abdestilliert. Das entwässerte Pyridin enthielt noch 0,01% H_2O.

Entwässerung von Essigsäure. Das von Eichelberger u. La Mer[2] angegebene Verfahren, bei dem Triacetylborat* als Entwässerungsmittel diente, wurde verwendet. Das Triacetylborat wurde nach Pictet u. Geleznoff[5] aus Borsäure und Essigsäureanhydrid hergestellt; anhaftendes Essigsäureanhydrid wurde durch Waschen mit absolutem Äther entfernt. Nach dem Abdestillieren enthielt die Essigsäure noch 0,02% H_2O.

Alle Lösungsmittel wurden in Schliffapparaturen unter sorgfältiger Vermeidung des Zutritts von Luftfeuchtigkeit behandelt und aufbewahrt.

2. Apparatur. Es wurde die von der Firma Metrohm, Herisau, hergestellte Mikrotitrationsapparatur verwendet, bei der durch Verwendung von Schliffen und Schutzvorrichtungen die Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen ist. Nach Beschicken der Apparatur mit 10 ml Methanol und 5 ml Essigsäure mittels automatischer Pipetten wurde das Lösungsmittelgemisch zunächst austitriert. Dann wurde die zu untersuchende Substanz in das vorgegebene Lösungsmittelgemisch entgegen einem trockenen Stickstoffstrom eingeführt. Die Titrationen wurden im allgemeinen unter Eiskühlung bei 0° C durchgeführt. Es wurde mit einem Magnetrührer gerührt.

Der Äquivalenzpunkt wurde mit der Dead stop-Methode elektrometrisch festgestellt. Als Anzeigegerät diente ein Röhrenvoltmeter, das einem Widerstand von etwa 10^5 Ohm parallel geschaltet war.

Zur Bestimmung des Faktors der Karl-Fischer-Lösung wurde in vorgelegtes, austitriertes Methanol mit einer Mikropipette eine geeignete Menge Wasser (> 20 mg) gegeben. 1 ml der Maßlösung entsprach etwa 2 mg Wasser.

II. Versuchsergebnisse

1. Veresterung von Methanol und Essigsäure

Schon bei der Titration des Gemisches von Pyridin und Essigsäure mit der Karl-Fischer-Lösung wurde beobachtet, daß bei Zimmertemperatur kein exakter Endpunkt der Titration zu erzielen war. Dies steht mit der Bildung des Essigsäuremethylesters aus der Essigsäure des vorgelegten Gemisches und dem Methylalkohol, der mit der Karl-Fischer-Lösung eingeführt wird, im Zusammenhang. Das bei der Esterbildung entstehende Wasser bewirkt einen ständigen, wenn auch langsamen Rückgang des Voltmeterzeigers.

Es wurde deshalb das Ausmaß dieser Wasserbildung infolge der Veresterung von Methanol und Essigsäure in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Zeit untersucht. Die Versuche wurden einerseits mit Pyridin und Essigsäure, andererseits mit Methanol und Essigsäure als vorgelegtem Lösungsmittelgemisch durchgeführt. Die letzteren Versuche sind in der Abb. 1 wiedergegeben.

Zunächst wurde das vorgelegte Gemisch bis zum Umschlagspunkt titriert („Blindwert" der Abb. 1); nach jeweils einstündigem Warten wurde weiter titriert. Da damit zu rechnen war, daß die Geschwindigkeit der Ester- und damit der Wasserbildung von der Temperatur

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Nach Untersuchungen von R. G. Hayter, A. W. Laubengayer und P. G. Thompson[3a] ist die so hergestellte Verbindung *Tetraacetyl-diborat.*

abhängig ist, wurden die Versuche bei 0° C, 25° C und 45 °C durchgeführt. Es zeigt sich, daß bei Zimmertemperatur und bei 45° C die Bildung des Wassers Ausmaße annimmt, die bei der Titration bereits stören. Bei 0° C ist jedoch in beiden Fällen innerhalb der kurzen für die Titration erforderlichen Zeit eine Störung durch die Ester- und Wasserbildung nicht zu befürchten.

2. Temperaturabhängigkeit der Oxydbestimmung

In der Tab. 1 sind Versuche mit Lithiumnitrid zusammengestellt, die bei —15° C, 0° C, + 12° C und + 30° C durchgeführt worden sind. Man sieht, daß bei den Temperaturen zwischen —15 °C und +12 °C weitgehend übereinstimmende Werte erhalten werden; bei + 30° C werden zu hohe Sauerstoffgehalte gefunden. Es ist anzunehmen, daß dann, wenn keine Kühlung erfolgt, lokal verhältnismäßig hohe Temperaturen auftreten, bei denen die störende Esterbildung und damit auch die Wasserbildung verhältnismäßig rasch abläuft. Die etwas höheren Werte bei — 15° C sind möglicherweise damit in Zusammenhang zu bringen, daß bei dieser tiefen Temperatur das Lösungsmittel bereits viscos ist und eine wirkungsvolle Rührung mit dem verhältnismäßig schwachen magnetischen Rührer nicht mehr möglich ist.

Tabelle 1. *Oxydbestimmung in Lithiumnitrid in Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittelgemisch*
Präparat: Li_3N Nr. 1 (gepulvert, rot)

Temp. °C	Methanol/Essigsäure		Pyridin/Essigsäure	
	Einwaage mg	Sauerstoff %	Einwaage mg	Sauerstoff %
— 15	143,1	1,23	107,3	1,21
	182,1	1,21	112,5	1,20
0	85,1	1,16	198,7	1,11
	123,1	1,14	169,7	1,12
	68,7	1,16	193,1	1,15
+ 12	155,5	1,21	153,8	1,22
	155,8	1,23	141,9	1,20
+ 30	107,5	2,56	121,5	1,55
	81,4	2,99	111,9	1,64

Die Tab. 1 gibt ferner eine Gegenüberstellung der Werte, die einmal mit Methanol-Essigsäure als Lösungsmittel, das andere Mal mit Pyridin-Essigsäure als Lösungsmittel an dem *gleichen* Präparat erhalten wurden. Es ist zu erkennen, daß beide Methoden zwischen — 15° C und + 12° C übereinstimmende Werte geben. Die Unterschiede der bei 30° C nach den beiden Methoden erhaltenen Werte sind auf eine stärkere Veresterung des Methanol-Essigsäuregemischs zurückzuführen.

Die weiteren Versuche wurden bei 0° C unter Eiskühlung mit 10 ml Methanol und 5 ml Essigsäure durchgeführt.

3. Testwerte

Zur weiteren Überprüfung der Methode wurde der Sauerstoff in Lithiumoxyd, Lithiumcarbonat und Calciumoxyd bestimmt. Das Li_2O wurde durch Oxydation von Li_3N mit Sauerstoff unter tensimetrischer Kontrolle hergestellt; es ist als Testsubstanz nicht gut geeignet, weil es schwer herzustellen und zu handhaben ist, es wurde aber mit Rücksicht auf das zu analysierende Lithiumnitrid untersucht. Der berechnete Sauerstoffgehalt

Tabelle 2. *Testwerte*

Subst.	Temp. °C	Einwaage mg	Sauerstoff %
Li_2O	0	15,8	53,3
		13,8	53,0
		19,0	52,9
Li_2CO_3	0	26,9	21,9
		14,2	22,0
		63,5	21,9
CaO	0	39,8	28,6
		80,7	28,5

Tabelle 3. *Oxydbestimmung in Nitriden*

Präparat	Einwaage mg	Sauerstoff %
Li_3N Nr. 1	88,5	0,93
grobkörnig, schwarz	84,0	0,90
Li_3N Nr. 1	92,6	1,00
grobkörnig, rot	92,7	0,91
Li_3N Nr. 1	143,3	1,17
gepulvert, schwarz	118,8	1,20
Li_3N Nr. 1	85,1	1,16
gepulvert, rot	123,1	1,14
	68,7	1,16
Li_3N Nr. 2	108,8	1,13
gepulvert, rot	121,1	1,14
	123,7	1,16
Mg_3N_2	84,9	0,53
	119,8	0,45
	94,5	0,50

ist 53,55%. Der dem Lithium äquivalente Sauerstoffgehalt des Li_2CO_3 ist berechnet 21,65%. Der Sauerstoffgehalt von CaO ist berechnet 28,53%. In der Tab. 2 sind die Titrationsergebnisse mitgeteilt. Der gefundene Sauerstoffgehalt steht in brauchbarer Übereinstimmung mit den berechneten Werten, wenn man berücksichtigt, daß die Einwaagen klein sind und die Methode zur Bestimmung geringer Oxydgehalte verwendet werden sollte.

4. Oxydgehalt von Nitriden

In der Tab. 3 sind ferner einige Oxydbestimmungen an Lithiumnitrid-Präparaten angegeben. Das Li_3N wurde aus Lithiummetall hergestellt,

dessen Sauerstoffgehalt, nach der gleichen Methode bestimmt, zu 0,53% gefunden worden war. Die schwarzen Lithiumnitrid-Präparate wurden durch Einwirkung von Stickstoff auf Lithiummetall bei Zimmertemperatur erhalten, die roten Präparate durch Rekristallisation aus den schwarzen durch Erhitzen auf 300° C. Die Präparate wurden zum Teil in feingepulvertem Zustand, zum Teil grobkörnig angewendet. Am Ende der Tabelle ist schließlich der Sauerstoffgehalt eines Magnesiumnitrids angegeben, das ebenfalls aus Magnesium und Stickstoff erhalten worden war.

5. Oxydgehalt von Calciumcarbid

Für die Untersuchungen wurden Präparate verwendet, die nur CaC_2, CaO und in zwei Fällen freien Kohlenstoff enthielten. In der Tab. 4 ist

Tabelle 4. *Oxydbestimmung in Calciumcarbid*

Präparat	Einwaage mg	Sauerstoff %	CaO %	CaC_2 %	Rückstand %
A	146,0	0,73			
	93,7	0,79	2,66	97,4	—
	136,5	0,76			
B	293,8	1,17			
	136,3	1,14	4,03	95,6	—
	121,3	1,16			
C	119,3	1,54			
	85,1	1,45	5,15	94,9	—
	138,4	1,45			
D	188,6	1,82			
	150,9	1,89	6,49	93,3	—
E	90,2	3,39			
	91,2	3,43	11,8	85,0	2,5
	124,1	3,36			
F	212,0	5,88			
	115,4	5,90	20,6	73,1	6,3
	127,9	5,90			

das Ergebnis der Oxydbestimmungen angegeben. Der außerdem angeführte Calciumcarbidgehalt ist durch Hydrolysieren der Präparate und volumetrische Messung des Acetylens bestimmt worden. Die Werte müssen sich zu 100% ergänzen, was im allgemeinen auch der Fall ist.

Zusammenfassung

In salzartigen Nitriden und Carbiden werden geringe Oxydgehalte durch Lösen der Präparate in wasserfreiem Methanol – wasserfreier Essigsäure und anschließende Mikrotitration des gebildeten Wassers mit Karl-Fischer-Reagens direkt bestimmt. Die Titration wird bei 0 C durchgeführt, um eine störende Veresterung von Essigsäure und Alkohol zu vermeiden.

Literatur

[1] Eberius, E., u. W. Kowalski: Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **7**, 229, 339 (1954); vgl. diese Z. **148**, 34 (1955/56). — [2] Eichelberger, W. C., u. V. K. La Mer: J. Amer. chem. Soc. **55**, 3633 (1933). — [3] Fischer, K.: Angew. Chem. **48**, 394 (1935); vgl. diese Z. **105**, 287 (1936). — [3a] Hayter R. G., A. K. Laubengayer u. P. G. Thompson: J. Amer. chem. Soc. **79**, 4243 (1957). — [4] Lund, H., u. J. Bjerrum: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 210 (1931). — [5] Pictet, A., u. A. Geleznoff: Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 2219 (1903). — [6] Zerewitinoff, Th.: Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 2417 (1914).

Prof. Dr. R. Juza, Kiel, Olshausenstraße 40—60

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

On the Determination of Cerium(IV) by Iodate and Bromate

By
M. K. Joshi

(Eingegangen am 17. August 1957)

Volumetric determination of thiocyanate by $KMnO_4$[1,5], KIO_3[4], and $KBrO_3$[4] was reported earlier from these laboratories and a method of estimating cerium(IV), depending on its reduction to trivalent state by a known excess of KSCN and titration of the excess with standard permanganate solution, was later developed[2,5]. Data are now presented on the cerium-thiocyanate reaction using standard iodate or bromate solution for the titration of excess thiocyanate.

Experimental

Ceric sulphate solution was prepared as described earlier and its ceric content found out by titration with standard Mohr's salt solution[5]. The KSCN solution was standardised by the iodate[3] and the bromate[4] methods.

An aliquot volume of ceric solution was reduced with a measured excess of thiocyanate solution and the excess determined in 1.5 to 2.5 N hydrochloric acid medium with a standard solution of KIO_3 or $KBrO_3$. While in the iodate method carbon tetrachloride served as the indicator, methyl orange was used in the bromate titration. In both these cases, potentiometric equivalence point was also studied. The difference in the initial and the final volumes of the oxidant corresponds to the amount of cerium(IV) present in the given ceric solution:

$$6\,Ce(SO_4)_2 + KSCN + 4\,H_2O \rightarrow 3\,Ce_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + 3\,H_2SO_4 + HCN \quad \text{(i)}$$

$$2\,KSCN + 3\,KIO_3 + 8\,HCl \rightarrow 5\,KCl + 3\,ICl + 2\,HCN + 2\,H_2SO_4 + H_2O \quad \text{(ii)}$$

$$KSCN + KBrO_3 + H_2O \rightarrow KCN + KBr + H_2SO_4 \quad \text{(iii)}$$

It follows therefore. that 1 ml 1 M KIO_3 solution is equal to 0.5605 g cerium and 1 ml 1 M $KBrO_3$ solution is equal to 0.8408 g cerium. Experimental data are entered in Tables 1 and 2. Results obtained by the electrometric titration of the excess thiocyanate against iodate or bromate are included in the parentheses of the tables.

Table 1

g Cerium		%
by standard method	by KIO_3	Error
0.03624	0.03621	0.08
0.08443	0.08478	0.41
0.1689	0.1695	0.35
0.2533	0.2543	0.40
0.2899	0.2897	0.07
(0.03185	0.03193	0.25)
(0.06371	0.06386	0.23)
(0.1581	0.1586	0.31)

Table 2

g Cerium		%
by standard method	by $KBrO_3$	Error
0.03624	0.03624	0.00
0.08443	0.08437	0.07
0.2175	0.2173	0.09
0.2533	0.2543	0.40
0.3378	0.3375	0.09
(0.03159	0.03174	0.47)
(0.1581	0.1581	0.00)
(0.3163	0.3176	0.41)

Preliminary experiments revealed that the initial presence of moderately large amounts of cerium(III) and/or sulfuric acid in the system has no adverse effect on the quantitative estimation of thiocyanate by iodate or bromate. It will be seen (vide Tables 1 and 2) that the results obtained by the present method are accurate within the limits of experimental error over a fairly wide range of cerium concentration. Since KIO_3 and $KBrO_3$ are available in a very pure form, their use as primary standards in the volumetric determination of cerium offers a distinct advantage.

Summary

Determination of cerium(IV), based upon its reduction by a measured excess of KSCN solution and titration of the excess against standard iodate or bromate, is described.

Grateful thanks of the author are due to Professor S. S. Joshi for research facilities.

References

[1] Deshmukh, G. S., and M. K. Joshi: Z. anal. Chem. **142**, 275 (1954). — [2] Deshmukh, G. S., and M. K. Joshi: Z. analyt. Chem. **145**, 345 (1955). — [3] Joshi, M. K.: Anal. chim. Acta (Amsterdam): accepted for publication. — [4] Joshi, M. K.: Z. analyt. Chem. **157**, 192 (1957). — [5] Joshi, M. K.: Z. anal. Chem. **157**, 264 (1957).

Dr. M. K. Joshi, M. Sc., Ph. D., Head Department of Chemistry, N. A. S. College, Meerut, U. P. (India)

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras 5 (India)

Estimation of Dichlor-Acetaldehyde

By

O. P. Malhotra and **V. D. Anand**

(Eingegangen am 27. August 1957)

During an investigation on the vapour phase chlorination of ethanol under silent electric discharge, di- and trichlor-acetaldehydes were found to be the two important products[4]. While several methods are known for the estimation of trichlor-acetaldehyde[6], little data exist on the estimation of dichloro compound. Because of the similarity in the structure and properties of di- and trichlor-acetaldehydes, such methods as alkalimetry, argentometry of Cl^--ions formed during hydrolysis and iodometry—recommended for the trichloro compound—have now been attempted for dichlor-acetaldehyde.

Experimental

Dichloracetaldehyde was prepared by distilling a pure sample of its acetal (b.p. 180—184° C) with an equal volume of conc. sulfuric acid. It was redistilled several times and collected over a narrow range of boiling point (89—91° C). This compound dissolved satisfactorily only when freshly distilled; on standing it formed a white insoluble solid, presumably a polymer[5]. Stock solutions of varying concentration were prepared by dissolving known amounts of the freshly dissolved aldehyde in water.

Although the alkaline hydrolysis of trichlor-acetaldehyde at room temperature is an almost instantaneous process, it was found[3] that the corresponding hydrolysis of the dichloro compound was rather slow. The hydrolysis was, therefore, effected at 100° C in a corked bottle.

Alkalimetric Estimation. 10 ml of the aldehyde solution were heated with 10 ml of about 0.5 N KOH solution and 8—10 ml of rectified spirit in a tightly corked narrow mouthed bottle on a boiling water bath for 3—4 hours. After cooling, the contents were made up to 100 ml and aliquot portions were titrated against a standard acid using phenolphthalein indicator. A control experiment with 10 ml of distilled water, 10 ml of the same KOH solution and 8—10 ml of rectified spirit was performed side by side. The difference in the two titre values corresponds to the amount of KOH used for hydrolysis. The quantity of the dichloracetaldehyde present in 10 ml of the solution was calculated from the following equation (vide infra)

$$CHCl_2 \cdot CHO + 3\,KOH \rightarrow CH_2OH \cdot COOK + 2\,KCl + H_2O$$

The results are recorded in Table 1 (p. 286).

Argentometric Estimation of Cl^--Ions produced during Hydrolysis. Hydrolysis of the aldehyde was carried out as described above. The contents after cooling were made up to 100 ml. Aliquots neutralized exactly with dilute sulphuric acid were

titrated against standard silver nitrate, using chromate as the indicator. The weight of dichloracetaldehyde calculated on the basis of 2 equivalents of Cl^- ion/mole compared well with that taken actually (cf. Table 2).

Table 1. *Alkalimetric Estimation of Dichloracetaldehyde*

Taken g	Found g	% Error
0.06239	0.06239	0.00
0.06239	0.06264	0.37
0.06085	0.06068	0.30
0.06085	0.06068	0.30
0.09856	0.09776	0.80
0.09856	0.09832	0.23

Table 2. *Argentometric Estimation of Dichloracetaldehyde*

Taken g	Found g	% Error
0.2264	0.2256	0.30
0.1544	0.1539	0.35
0.1544	0.1539	0.35
0.1440	0.1458	1.30
0.1564	0.1560	0.25

Iodometric Estimation. To 10 ml of the aldehyde solution and 20 ml of 0.1 N iodine solution taken in a stoppered Erlenmeyer flask, 20 ml of 0.1 N KOH solution were added dropwise with constant shaking and the flask set aside for about 20 minutes. Simultaneously a blank experiment with 10 ml of distilled water, 20 ml of iodine solution and 25 ml of KOH solution was performed. The contents of each flask were then acidified with 5—6 ml of approximately normal hydrochloric acid, diluted with 50 ml of water and titrated against standard sodium thiosulphate solution. The difference in the two titre values corresponds to the amount of iodine used up. The amount of dichloracetaldehyde was calculated from the following equation

$$— CHO + I_2 + 3\,KOH \rightarrow — COOK + 2\,KI + 2\,H_2O.$$

The results are recorded in Table 3.

Table 3. *Iodometric Estimation of Dichloracetaldehyde*

Taken g	Found g	% Error	Taken g	Found g	% Error
0.06239	0.06290	0.80	0.06085	0.06084	0.05
0.06239	0.06255	0.40	0.07822	0.07822	0.00
0.07720	0.07782	0.80	0.09856	0.09832	0.25

From the data recorded in the tables, it will be seen that all the three methods give fairly accurate results.

Discussion

For the hydrolysis of dichloracetaldehyde, a mechanism similar to that of the hydrolysis of trichloracetaldehyde should involve the following reactions:

$$CHCl_2CHO + KOH \rightarrow CH_2Cl_2 + HCOOK \quad (1)$$

$$CH_2Cl_2 + 2\,KOH \rightarrow HCHO + 2\,KCl + H_2O \quad (2)$$

$$2\,HCHO + KOH \rightarrow CH_3OH + HCOOK \quad (3)$$

This requires 3.5 moles of KOH/mole of $CHCl_2CHO$. Experiments have, however, shown that for complete hydrolysis of 1 mole of $CHCl_2CHO$

in a pressure bottle only 3 moles of alkali were required[3]. Moreover, both formaldehyde and formate were found to be absent in the alkalimetric procedure. On the other hand, p-cresol and codeine-phosphate tests[1] showed the presence of glycollates amongst the products of hydrolysis. The following mechanism, therefore, appears more according to the facts:

$$CHCl_2CHO + 2\,KOH \rightarrow \begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + 2\,KCl + H_2O \qquad (4)$$

$$\begin{matrix} CHO \\ | \\ CHO \end{matrix} + KOH \rightarrow \begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ COOK \end{matrix} \qquad (5)$$

This is supported by the formation of the derivatives of glyoxal from dichloracetaldehyde, specially in neutral or alkaline medium[2].

Summary

Dichloracetaldehyde has been estimated by alkalimetric, argentometric and iodometric procedure. A mechanism has been proposed for its hydrolysis.

Sincere thanks of the authors are due to Professor S. S. Joshi, Head of the Chemistry Department, Banaras Hindu University, for guidance.

References

[1] Denigès, G.: Bull. Soc. chim. France **5**, 647 (1909). — [2] Huntress, E. H.: Organic Chlorine Compounds. New York: J. Wiley & Sons 1948. — [3] Malhotra, O. P., and N. D. Misra: Unpublished work; cf. Proc. Ind. Sci. Cong. 1956, Chem. Sec. Abst. 169. — [4] Malhotra, O. P., and B. N. Trivedi: Current Sci. **24**, 337 (1955). — [5] Paternò, E.: Z. f. Chem. **1868**, 667. — [6] Watson, H. A.: Amer. J. Pharmacy Sci. support publ. Health **102**, 506 (1930); cf. Malhotra, O. P., and V. D. Anand: J. Indian chem. Soc. **34**, 501 (1957).

O. P. Malhotra, z. Z. Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Scottish Church College, Calcutta-6, India

Electro-Migration on Paper in the Separation of Ions

Part VIII*

By

Hari Gopal Mukerjee

(Eingegangen am 2. September 1957)

In previous communications[3] electromigration of(i) As, Sb and Sn; and (ii) Pt, Pd, Ru and Au ions, their separation from each other and from Hg, Cu, Bi, Cd, Fe, Zn, Co and Ni using electrolytes of different nature and different concentrations have been reported.

* Part VII: cf. Z. anal. Chem. **157**, 411 (1957).

In this communication electromigration of osmium(VI), its separation from Hg, Cu, Cd and Bi; electromigration of the uranyl ion and its separation from Pt, Pd, Bi and Fe; and separation of As and Sb from Pt, Pd, Ru and Au using different electrolytes of different concentrations have been described.

M. Lederer[1] examined the ionophoretic movement of uranyl ion in 0.5 N hydrochloric acid.

K. Macek and R. Přibil[2] ionophoretically separated Cu-Fe-UO_2^{++} with complexon III.

T. R. Sato, W. P. Norris and H. H. Strain[4] separated uranium from thorium, zirconium and hafnium. They observed that solutions of various organic acids alter the sequences and the separability of thorium, uranyl and zirconyl ions.

Though for the last few years ionophoresis has proved to be a very useful tool in analytical chemistry for the detection and separation of ions, no investigation has yet been made for the separation of Pt, Pd, Ru and Au from As, Sb, Sn and uranyl ions.

Os-Hg can be separated with electrolytes such as hydrochloric acid and sodium salt of EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid); Os-Cu with tartaric acid; Os-Cd with sodium citrate and Os-Bi with sodium potassium tartrate.

Complete separation of Os from Pt, Pd, Ru, Fe, Co, and Ni is not possible under the condition studied; but Os can be detected in their presence though Os forms partly overlapping zones with Pt, Pd, Ru, Fe, Co and Ni.

Os is cationic in hydrochloric acid and tartaric acid medium but is anionic in sodium potassium tartrate, sodium citrate and Na salt of EDTA medium due to formation of anionic complex.

UO_2-Pt can be separated with tartaric acid, potassium nitrate, sodium thiosulphate, ammonium chloride, citric acid, potassium iodide, potassium thiocyanate and hydrochloric acid; UO_2-Pd with tartaric acid, potassium chloride, ammonium oxalate, ammonium chloride and potassium thiocyanate; UO_2-Fe with oxalic acid, sodium thiosulphate, sodium salt of EDTA, potassium iodide and potassium cyanide; UO_2-Bi with tartaric acid, potassium chloride, potassium nitrate, oxalic acid, ammonium chloride, potassium thiocyanate, potassium cyanide and hydrocloric acid.

Uranyl ion is cationic in tartaric acid, potassium chloride, ammonium chloride, hydrochloric acid, potassium nitrate and potassium thiocyanate and is anionic in potassium iodide, citric acid and oxalic acid medium due to formation of anionic complex. In ammonium oxalate and in sodium salt of EDTA, however, uranyl ion is found to form two zones, one towards the anode and the other towards the cathode, possibly due to formation of two different species.

As-Pt can be separated with potassium thiocyanate; As-Pd with potassium thiocyanate, oxalic acid and ammonium oxalate; As-Au with potassium nitrate; As-Ru with ammonium oxalate and sodium succinate; Sb-Pt with potassium cyanide acidified with acetic acid and sodium

Table 1

Separation sequences of cations of binary mixtures	Electrolytic Solution
— UO_2 : Pd +; — UO_2 : (Bi) +.	0.1 N Potassium chloride
— UO_2 : (Bi) +; — UO_2 : (Pd) +; — UO_2 : (Pt) +.	0.1 N Tartaric acid
— UO_2 : Pt, Pt +; — UO_2 : (Bi) +; — UO_2 : Pd +.	0.1 N Ammonium chloride
— Fe : (UO_2) +; — : UO_2, Pt +.	0.1 N Potassium iodide
— UO_2 : Pt, Pt +; — Os : Hg +; — UO_2 : Bi +. . .	0.1 N Hydrochloric acid
— Cu, Os : +.	1 N Tartaric acid
— (Cd) : Os +.	0.1 N Sodium citrate
— : Os, Hg +; — (UO_2) : Fe, UO_2 +.	0.1 N Na salt of EDTA
— : Os, Bi +.	0.1 N Sodium potassium tartrate
— UO_2 : Pt +; — UO_2 : (Bi) +; — As : Au +; — (Sb) : Pd +.	0.1 N Potassium nitrate
— UO_2 : (Bi) +; — Pt, As : Pt +; — UO_2 : Pd +; .	0.1 N Potassium sulphocyanide
— Pd, As : Pd +; — UO_2 : Pt.	
— : Bi, UO_2 +; — As : Pd +; — (Sb) : Pd +; — : UO_2, Fe +.	0.1 N Oxalic acid
— (As) : Ru +.	0.1 N Sodium succinate
— Fe : (UO_2) +; — : UO_2, Pt +.	0.1 N Sodium thiosulphate
— : Pt, UO_2, Pt +.	0.1 N Citric acid
— As : (Ru) +; — Pd, As : +.	0.5 N Ammonium oxalate
— : Sb, Pd +.	0.5 N Potassium cyanide
— (Sb) : Pt +.	0.1 N Potassium cyanide acidified with acetic acid
— (Sb) : Pt +.	0.1 N Sodium nitrite acidified with acetic acid
— (Sb) : Pt +; — (Sb) : Ru +.	0.5 N Sodium nitrite acidified with acetic acid
— (Sb) : Ru +.	1 N Sodium nitrite acidified with acetic acid
— (Bi) : UO_2 +; — (Fe) : UO_2 +.	0.1 N Potassium cyanide

nitrite acidified with acetic acid; Sb-Pd with potassium nitrate, oxalic acid, ammonium oxalate and potassium cyanide; Sb-Ru with sodium nitrite acidified with acetic acid.

Gold and platinum group elements cannot be ionophoretically separated from tin as there is immediate formation of a precipitate or separation of metal when gold or platinum group salts are mixed with tin salts.

Experimental Procedure

The same apparatus was used and the same experimental procedure was followed as previously reported. Potassium osmate (prepared by reducing OsO_4 in alkali with alcohol), chlorides of As, Sb, Au^{3+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Cu, Ru^{3+}, Bi, Cd, Fe, Co and Ni were used.

Separation sequences of the cations of the binary mixtures after 12 hours run in the electrolytic solution are given in the Table 1 (p. 289). When the movements of the ions are towards the cathode they are shown on the left side of the starting point ":" and when towards the anode, they are shown on the right side of the starting point. An ion which moves partly towards the cathode and partly towards the anode, is included in the parenthesis. After the experiment, the strip of paper is taken out, air dried and the zones of the separated ions are then located by spraying the paper with developing agent. Potassium ferrocanide is used as a developing agent for osmium and uranyl ion and for all other ions studied, ammonium sulphide is used.

Summary

Osmium is ionophoretically separated from Hg, Cu, Cd and Bi; UO_2^{++} from Pt, Pd, Bi and Fe; As and Sb from Pt, Pd, Ru and Au using different electrolytic solvents. Tin, however, cannot be separated from platinum group elements.

Acknowledgment. The author is indebted to Dr. H. J. Taylor, Ph. D., Principal, Prof. R. N. Das, Head of the Department of Chemistry, Scottish Church College, Calcutta, for giving laboratory facilities for the work and to Dr. S. K. Mukerjee, D. Sc., Reader, Department of Applied Chemistry, University College of Science, Calcutta, for his valuable advice and kind interest during the progress of the work.

References

[1] Lederer, M.: An Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. 1955. — [2] Macek, K., and R. Přibil: Chem. Listy **49**, 367 (1955); Collect. czechoslov. chem. Commun **20**, 715 (1955); cf. Z. anal. Chem. **149**, 126 (1956). — [3] Mukerjee, H. G.: Z. anal. Chem. **155**, 267 (1957); **156**, 184, 189 (1957); **157**, 268, 411 (1957). — [4] Sato, T. R., W. P. Norris and H. H. Strain: Analyt. Chemistry **26**, 267 (1954); cf. Z. anal. Chem. **146**, 34 (1955).

Prof. H. G. Mukerjee, 3, Lake Place, Calcutta-29 (India)

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chromatographic Study of Metal Ammines

By

Eric John Singh and Arun K. Dey

(Eingegangen am 2. September 1957)

It is well known that the R_f value of a metal ion changes on complex formation. In a recent paper Miller and coworkers[3] studied the variation in R_f values of certain metals by adding ammonia to the solvent. It was emphasized by the authors that the movement of the ion is dependent on the amount of ammonia present, the alcohol used as solvent and also the concentration of ion spotted on the paper. They concluded that an important

controlling factor is the adsorptive capacity of the paper used. LEDERER[2] has studied some cobalt ammine complexes by chromatography, but he used solvents saturated with acid for developing the chromatogram, which must have neutralized the ammonia and masked its influence.

In this paper we have described some of our studies with the cationic ammine complexes of Cu^{II}, Ag^{I}, Cd^{II}, Ni^{II} and Co^{II}. The method adopted was the strip filter paper chromatographic method, using an arrangement described by GAGE, DOUGLAS and WENDER[1].

Experimental

Solutions of $CuSO_4$, $AgNO_3$, $CdSO_4$, $NiSO_4$ and $CoSO_4$ were prepared using reagent grade chemicals and standardised as usual. Other reagents used were also of chemically pure grade. The solutions were diluted to 0.1 N. A series of mixtures of metal salt + NH_4Cl + NH_4OH were prepared. The mixtures were spotted in filter paper strips prepared from Whatman filter paper No. I. The chromatograms were developed using 50% ethanol as solvent allowing 1.5 hours for diffusion. In the case of Ag however NH_4Cl could not be used as it precipitated silver chloride. A large number of experiments were carried out and the typical results are summarised below.

Cupric-Ammine Complex

Several sets of experiments were performed, using varying proportions of NH_4Cl and NH_4OH and $K_4Fe(CN)_6$ was sprayed as indicator. It was found that when the amount of NH_4Cl was below 10 equivalents, addition of ammonia resulted in precipitation. The sets, with 12, 16 and 20 equivalents of NH_4Cl showed that addition of NH_4Cl resulted in an increase of R_f value, which gradually dropped with the addition of increasing concentration of ammonia and had a tendency of becoming constant when larger proportions of ammonia were employed. In the case when 20 equivalents of NH_4Cl are used, the R_f value has a tendency to become constant with 4 equivalents of ammonia. Slight fluctuations in R_f values were obtained, which are probably due to the formation of different ammines.

Silver-Ammine Complex

We have studied the movement of silver ammine ion with ammonia only. It is found that with the addition of 0.8 to 1.6 equivalent of ammonia to the silver salt the R_f value decreases and a precipitate is obtained. By further increasing the proportion of ammonia the R_f value increases; in these cases tailings occur. The R_f values attain constancy with excess of ammonia. The chromatograms were developed by H_2S.

Cadmium-Ammine Complex

Several sets of experiments were conducted using 4, 8, 12, 16 and 20 equivalents of NH_4Cl. Here also, as in the case of copper, excess of NH_4Cl was needed to prevent the precipitation of the hydroxide. With 20 equivalents of ammonium chloride, and more than 4 equivalents of ammonia the R_f values become constant. In general the R_f values gradually

increased with increasing of ammonia. The chromatograms were developed by H_2S. In presence of NH_4Cl and ammonia tailing did not occur.

Nickel-Ammine Complex

In this case several sets of experiments were performed with different concentrations of NH_4Cl and NH_4OH. The sets with 20, 16, 12, 8 and 4 equivalents of ammonium chloride showed that the addition of NH_4Cl increases the R_f value, and the R_f value decreases with addition of ammonia and gradually becomes constant. The set with 16 equivalents of NH_4Cl showed that the R_f value becomes constant when 4 equivalents and more of NH_4OH are added. Similarly, with other sets also the R_f values have a tendency to become constant with higher concentrations of ammonia. Tailing is observed in all cases. The movements were studied by using dimethylglyoxime as indicator.

Cobalt-Ammine Complex

Several sets of experiments were conducted using 20, 16, 12, 8 and 4 equivalents of NH_4Cl. It was noted that the addition of NH_4Cl to cobalt salt increases the R_f value. The R_f value is further increased by the addition of NH_4OH, and with high concentration of ammonia the R_f value has a tendency to become constant. It was noted that the R_f value becomes constant when 4 equivalents of ammonia were added, in the case where 20 equivalents of NH_4Cl were present. In the other case also the R_f value has a tendency to become constant at an ammonia concentration depending upon the amount of NH_4Cl present. No tailing occurred in cases where NH_4Cl concentration used was high. H_2S was used for developing.

Summary

The movement of metal ammines through filter paper strips has been studied. Mixtures of solutions of the metal salts with NH_4Cl and NH_4OH were prepared and spotted on strips. 50% ethanol was used as the solvent. It was noted that excess of NH_4Cl when present, gave better chromatograms. Increase of NH_3 concentration resulted in a change of R_f values. In the case of Cu^{II} and Ni^{II} the R_f value decreases, while in the case of Ag^{I}, Cd^{II} and Co^{II} it increases with increasing concentrations of NH_4OH added. With progressive increase in the concentration of NH_4OH the R_f values finally tend to become constant.

References

[1] Gage, Th. B., C. D. Douglas and S. H. Wender: J. chem. Educat. **27**, 259 (1950). — [2] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 350 (1955); cf. Z. anal. Chem. **151**, 448 (1956). — [3] Miller, J., W. F. Pickering and F. L. Ward: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 538 (1956); W. F. Pickering: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 337 (1956); cf. Z. anal. Chem. **156**, 37 (1957); **157**, 209 (1957).

Dr. A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad, India

2,4-Hydroxy-5-chloro-acetophenone as a Reagent in Inorganic Analysis

Colour Reactions with Cations

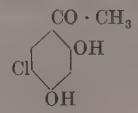
By

SAMIR K. BANERJI and ARUN K. DEY

(Eingegangen am 2. September 1957)

In this laboratory a detailed search is being made for new organic reagents producing coloured chelates with metallic ions. The composition, stability and structure of the coloured chelates are being investigated by the spectrophotometric method. The applications, of these chelates in quantitative colorimetric analysis on a microscale are also under investigation. In this connection DEY et al. have already studied the reagents, ammonium aurintricarboxylate[6], 1,2,5,8-tetrahydroxyanthraquinone[7], rhodizonic acid[3], sodium alizarin-3-sulphonate[4,5], chromotropic salt[2], and dithiooxamide[1].

With a view to extend the type of work undertaken to other new reagents, we have reported in this paper the use of 2,4-hydroxy-5-chloro-acetophenone, which yields coloured chelates with iron (III) and uranyl(II) ions. The reagent has the advantage that the colour reactions are specific, being indifferent to most other metal ions. The compound is represented by the following structure:



In this paper we have reported our preliminary observations and in further work we shall examine the possibility of the use of the reagent in quantitative colorimetric determinations of UO_2^{++} and Fe^{+++} on a micro scale.

Experimental

A 0.1% solution of the compound prepared in alcohol has been used. In each of the cases the solutions were freshly prepared. Solutions of various metal salts using analytical reagents were prepared of 0.1 M concentration in water, acid being added in several cases to prevent hydrolysis. In several test tubes one ml of the salt solution was taken and two or three drops of the reagent solution were added to each and the colour was visually noted and compared with equal amount of the reagent diluted with water to the same extent.

The reagent solution itself shows a pale yellow colour in acid, neutral, and alkaline media.

A large number of metallic ions have been examined for reacting with the new reagent. The following metallic salts give no change in colour as well in acid as in neutral and alkaline media: Silver nitrate, mercurous nitrate*, lead nitrate, thallous sulphate*, potassium tungstate, mercuric chloride, cupric sulphate, bismuth nitrate*, cadmium sulphate, potassium arsenite, antimony chloride*, stannous chloride*, auric chloride**, selenious acid, potassium tellurate, ammonium molybdate, cerous sulphate*, thorium chloride*, ferrous ammonium sulphate*, aluminium nitrate, chromium nitrate, potassium dichromate, cobalt nitrate, nickel sulphate, zinc nitrate, manganous chloride, beryllium carbonate, zirconium nitrate, strontium chloride, calcium chloride, magnesium chloride, lithium chloride.

A very sensitive reaction, however, appears when solutions of ferric chloride* and uranyl nitrate** are treated with the reagent. Ferric chloride in neutral medium gives a very sensitive black colour, and in the case of uranyl nitrate a brown-yellow colour is produced. In acid and alkaline solution no change in colour is observed.

So it is noted that the compound 2,4-hydroxy-5-chloro-acetophenone is very sensitive towards iron(III), and is sensitive towards uranyl(II). It is thus specific in action towards them.

Further work in this connection is in progress.

Summary

The compound 2,4-hydroxy-5-chloro-acetophenone has been found to be a sensitive colorimetric reagent for iron(III) and uranyl(II) ions. The colour of the iron chelate is black while uranyl ion produces a characteristic brown-yellow colour in the neutral medium. The reagent is to be used in a 0.1 percent alcoholic solution which itself is pale yellow in colour.

References

[1] Banerji, S.K., and A.K. Dey: J. prakt. Chem; in press. — [2] Mathur, K.C., and A.K. Dey: Z. anal. Chem. **154**, 347 (1957). — [3] Mukherji, A.K., and A.K. Dey: Chim. analytique **39**, 148 (1957); cf. Z. anal. Chem. **159**, 296 (1957) — [4] Mukherji, A.K., and A.K. Dey: J. Indian chem. Soc. **34**, 416 (1957). — [5] Mukherji, A.K., and A.K. Dey: Proc. nat. Acad. Sci., India **26** A (1957). — [6] Mukherji, A.K., and A.K. Dey: Z. anal. Chem. **152**, 424 (1956). — [7] Mukherji, A.K., and A.K. Dey: Z. anal. Chem. **155**, 417 (1957).

Dr. A.K. Dey, Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

* Acid added to prevent hydrolysis.

** Solutions employed were 0.01 M.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur flammenphotometrischen Bestimmung von Alkalien und Erdalkalien macht S. Ikeda[1] drei aufeinanderfolgende Mitteilungen[2]. Verf. untersucht die Störung der Emissionsintensität 1. der Alkalien untereinander, 2. der Erdalkalien untereinander und 3. der Erdalkalien durch Zusätze von P, S, Cr. — Die Intensität der Flammenemission wird sowohl bei den Alkalien als auch bei den Erdalkalien durch die Anwesenheit der Homologen beeinflußt. Das Vorzeichen dieser Beeinflussung hängt im wesentlichen von der Größe der Ionisationspotentiale der interferierenden Elemente ab. Die Emissionsintensität der Elemente mit hohem Ionisationspotential wird durch Elemente mit niedrigerem Ionisationspotential erhöht, während die Elemente mit hohem Ionisationspotential die Intensität der Elemente mit dem niedrigeren abschwächen. So erhöhen K, Rb und Cs, die ein niedriges Ionisationspotential haben, die Emission der anderen Alkalimetalle; Si mit dem höchsten verringert die Emission der Homologen, während seine eigene von ihnen verstärkt wird. Na zeigt erst in höheren Konzentrationen eine Wirkung. Bei den Erdalkalien steigt das Ionisationspotential vom Ba zum Mg hin an. So wird die Intensität des Mg-Spektrums von allen anderen Erdalkalien verstärkt, während Mg selbst auf Ca, Sr, Ba eine depressive Wirkung hat. Mißt man bei mehreren Wellenlängen, so ist bei kleineren Wellenlängen die Beeinflussung größer. — Bei den Alkalien steigt auch die Intensität des reinen Elements nicht proportional der Konzentration an, da eine Selbstinterferenz auftritt, die sich aus der Selbstabsorption und der Ionisation zusammensetzt. Dieser negative Effekt steigt mit der Konzentration und ist bei den Elementen mit höherem Ionisationspotential, wie Na und Li, größer. — Bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Chromionen neben den Erdalkalien nimmt die Intensität mit steigender Konzentration der Zusätze ab, bis sie von den folgenden Molverhältnissen ab konstant bleibt (Phosphat : Erdalk. = 2 : 3; Sulfat : Erdalk. = 1 : 1, Chrom : Erdalk. = 1 : 1). Man kann annehmen, daß die Erdalkalien mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chromionen in der Flamme Verbindungen bilden, in denen die obigen Molverhältnisse bestehen. So wie bei den reinen Erdalkalien ist die Emissionsintensität auch bei Zusätzen von P, S oder Cr der Konzentration des Elementes proportional. — Die Untersuchungsergebnisse sind in der Originalarbeit jeweils in Kurven und Tabellen anschaulich dargestellt. Margot Zimmermann

Über die gleichzeitige Bestimmung von Lithium, Natrium und Kalium mit einem EEL-Flammenphotometer (Evans Electroselenium Ltd) berichten in einer kurzen Mitteilung W. A. Stuart, M. Simpson und W. H. Hardwick[3]. Auftretende Störungen der Elemente untereinander werden dadurch berücksichtigt, daß zunächst flammenphotometrisch die ungefähren Gehalte der zu messenden Probe ermittelt werden, und dann zwei Lösungen hergestellt werden, deren bekannte Elementkonzentrationen jeweils etwas niedriger und etwas höher als die zu erwartenden Werte liegen, so daß das endgültige Ergebnis interpoliert werden kann.

---

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A. **9**, 1—8, 9—15, 16 23 (1957); Res. Inst. Iron, Steel and Other Metals.

[2] Frühere Mitteilungen: S. Ikeda, vgl. diese Z. **155**, 60, 218 (1957).

[3] Analyst **82**, 200—203 (1957). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Berks.

Die zu messenden Lösungen werden vorher so weit verdünnt, daß die Konzentrationen für alle Elemente kleiner als 10 ppm sind. Einzelheiten der Methode sind nicht angegeben. Die Verff. nennen eine Reproduzierbarkeit von ungefähr 1% relativ, mit der sich die Bestimmungen durchführen lassen. Die zu untersuchenden Lösungen sollen nicht in Glasgefäßen, sondern in Polythengefäßen aufbewahrt werden. F. Rosendahl

Die Empfindlichkeit des Kaliumnachweises mit Natriumtetraphenyloborat (Kalignost) hängt nach Untersuchungen von A. M. Amin[1] vom p_H-Wert der Lösung ab. Der Verfasser hat den Nachweis an reinen Kaliumsalzlösungen und in Gegenwart anderer Ionen, die mit Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) maskiert werden, durchgeführt. Ammoniumsalze werden durch Glühen entfernt. Bei p_H 5,4 lassen sich noch 0,09 μg Kalium nachweisen, die Verdünnungsgrenze beträgt $1 : 3.5 \cdot 10^5$. In saurer Lösung sinkt die Empfindlichkeit des Nachweises rasch bis auf 1,31 μg Kalium (Verd. Grenze $1 : 3{,}7 \cdot 10^4$) bei p_H 1. Bei p_H 10 lassen sich noch 0,23 μg Kalium (Verd. Grenze $1 : 1.3 \cdot 10^5$) nachweisen. Bei p_H 5,4 kann der Kaliumnachweis mit Kalignost in Gegenwart von ÄDTE bei Anwesenheit folgender Ionen ohne merkliche Änderung der Empfindlichkeit vorgenommen werden: Mg, Ca, Sr, Ba, Cr^{III}, Mn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni, Cu^{II}, Zn, Cd, Hg^{II}, Pb, Al und Bi. Silber stört den Kaliumnachweis und muß vorher als Halogenid abgetrennt werden. Die Erkennungsgrenzen für NH_4^-, Rb^- und Cs^- liegen wie die des K^-. — *Ausführung.* Zum Kaliumnachweis in einem Mineral (z. B. Feldspat) mischt man 1 Teil der fein gepulverten Probe mit 10 Teilen Soda, erhitzt etwa 20 mg der Mischung in einer Platindrahtöse allmählich bis zur klaren Schmelze, löst nach dem Abkühlen in möglichst wenig Salzsäure (1 : 10), fügt 1 ml Pufferlösung (11,25 g Eisessig + 110 g Natriumacetat in 500 ml Wasser) und 1 ml ÄDTA-Lösung (37 g Dinatriumsalz im Liter) zu und filtriert. 1 Tropfen (0,03 ml) des klaren Filtrats werden auf einer schwarzen Tüpfelplatte mit 1 Tropfen Pufferlösung, 1 Tropfen ÄDTA-Lösung und 1 Tropfen Natriumtetraphenyloboratlösung (3 g in 100 ml Wasser, nach Zusatz von frisch gefälltem, alkalifreiem Aluminiumhydroxyd filtriert) versetzt. Eine innerhalb 1 min auftretende Trübung zeigt Kalium (Rb, Cs oder Tl) an. Bei negativem Ausfall der Probe gibt man noch 1 Tropfen Reagenslösung zu und beobachtet von neuem. K. Brodersen

Kupfer. *In einer polarographischen Untersuchung von Tetrakis-(äthylenthioharnstoff)-kupfer(I)-nitrat* und sieben weiteren Thioharnstoff-kupfer(I)-komplexen haben T. J. Lane, J. V. Quagliano und E. Bertin[2] in Acetatpufferlösung von p_H 3—6 festgestellt, daß sämtliche Komplexe in thioharnstoffhaltiger Lösung gegen Disproportionierung beständig sind und als einwertiges Kupferkomplexkation mit der Koordinationszahl vier vorliegen. Das Halbstufenpotential des Tetrakis-Komplexes liegt je nach Konzentration des Thioharnstoffderivats zwischen —0,46 und —0,56 V, das der übrigen Komplexe in 1 m Thioharnstofflösung bei —0,78 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Halbstufenpotentiale sind vom p_H-Wert unabhängig. Der Tetrakis-Komplex wird reversibel in einer Ein-Elektronreaktion reduziert. Die Stabilitätskonstanten der Komplexe liegen zwischen 2,27 und $2{,}65 \cdot 10^{-16}$ (Tetrakis-Komplex $5{,}69 \cdot 10^{-16}$). K. Cruse

Über die Verwendung des Natriumrhodizonats zum Nachweis von Silber, Blei und Eisen berichten A. K. Mukherji und A. K. Dey[3]. Versetzt man 1 ml der etwa 0,1 n Metallsalzlösung mit 2 Tr. der frisch bereiteten Reagenslösung (1 g/l), so

[1] Chemist-Analyst **46**, 6—7 (1957). Univ. Cairo, Giza (Ägypten).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 481—482 (1957). Univ. Notre Dame, Ind. (USA).

[3] Chim. analytique **39**, 148—149 (1957). Univ. Allahabad (Indien).

erhält man bei Anwesenheit von Silber einen blauschwarzen, bei Blei einen purpurbraunen und bei Eisen einen schwarzen, dann blau werdenden Niederschlag. Das Verfahren dürfte auch für die colorimetrische Bestimmung dieser Elemente geeignet sein. Al, Cr, UO_2^{2+} und Th ergeben Braunfärbung, die langsam gelb wird, Ni, Co, Zn, Ba und Sr eine orange Färbung. G. Denk

Beryllium. L. P. Adamovič und T. U. Kravčenko[1] untersuchen die *Reaktion zwischen Salicylsäure und Berylliumsalzen* UV-spektrophotometrisch. Der optimale p_H-Wert liegt bei 9–9,5. Es wird nach zwei voneinander unabhängigen Methoden festgestellt, daß Beryllium und Salicylsäure im Verhältnis 1:2 reagieren. Die Instabilitätskonstante, bestimmt für den Komplex $[BeOH(Sal)_2]^{3-}$ ergibt sich zu $(4{,}9 \pm 0{,}6) \times 10^{-18}$. Die Beständigkeit des Komplexes ermöglicht die Einführung dieser Reaktion in die analytische Praxis. W. Böhm

Calcium. Der störende Einfluß von Anionen, besonders von *Phosphationen und Sulfationen auf die flammenphotometrische Calciumbestimmung*, der vor allem bei kleinen Werten der Konzentrationsverhältnisse Ca/P und Ca/S zu sehr großen negativen Abweichungen der Meßwerte von den Sollwerten führt, läßt sich nach F. Adams und R. D. Rouse[2] einfach, rasch und reproduzierbar dadurch eliminieren, daß man die nahezu neutralen Analysenlösungen einen Anionenaustauscher (Dowex-2X) in der Chloridform passieren läßt. Dabei werden alle möglicherweise störenden Anionen gegen Chloridionen ausgetauscht, die ja auch in den üblichen Calciumchlorid-Standardlösungen als einziges Anion enthalten sind. Als Austauschersäule benutzten die Verff. eine automatische 25 ml-Pipette mit oben angesetztem Einfülltrichter. Die jeweils 100 ml betragenden Analysenlösungen werden vorsichtig auf die Säule gegeben, um unnötige Vermischung zu vermeiden. Von dem Eluat (Fließgeschwindigkeit 60–80 Tropfen/min) werden die ersten 20 ml verworfen; der Rest ist für die Bestimmung geeignet. Die Trennoperation erfordert nur wenige Minuten; sie führt jedoch nur zum Erfolg, wenn die Analysenlösungen nicht zu sauer sind. *Pflanzenaschen* (aus 0,5 g-Proben) werden in wenig Wasser und 2 Tropfen 2 n Salzsäure aufgenommen, dann wird mit Wasser auf 100 ml verdünnt. *Bodenproben* werden mit 1 n Ammoniumacetatlösung ausgelaugt; der Extrakt wird eingedampft, der Rückstand verascht und weiter wie Pflanzenasche behandelt. — Der Austauscher wird nach mehrfachem Gebrauch mit 2 n Salzsäure regeneriert und danach mit Wasser gewaschen. — Die von den Verff. angegebenen flammenphotometrischen Analysenwerte stimmen mit den komplexometrisch gefundenen Calciumgehalten der gleichen Proben gut überein. F. Rosendahl

Quecksilber. Zur *Bestimmung von 2wertigem Quecksilber bei Gegenwart von Halogeniden, Thiocyanat oder ähnlichen Komplexbildnern* empfiehlt E. P. Parry[3] die amperometrische Titration der komplexen Quecksilberjodidverbindung mit Bis-(äthylendiamin)-kupfer(II)-salzlösung. Cyanid stört und muß entfernt werden. Ebenso stören Kationen, die mit Jodid reagieren oder solche, die bei einem positiveren Potential als −1,1 V polarographisch reduziert werden. — *Arbeitsweise. Maßlösung.* Man löst reines Elektrolytkupfer in möglichst wenig heißer konz. Salpetersäure, versetzt die Lösung bis zu einem etwa 0,02 m Überschuß mit Äthylendiamin und verdünnt mit Wasser entsprechend. *Bestimmung.* Die Quecksilber(II)-salzlösung wird tropfenweise mit 1 m KJ-Lösung versetzt, bis sich der zunächst gebildete Niederschlag wieder gelöst hat. Durch Zugabe von konz. Ammoniak wird die erhaltene Lösung gegen Thymolblau auf p_H 8–9 alkalisiert und

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 416–420 (1957) [Russisch]. Univ. Charkov.

[2] Soil. Sci. **83**, 305–312 (1957). Alabama Polytechnic Inst., Auburn (USA).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 546–549 (1957). State College, Pullman, Wash. (USA).

anschließend in einem Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein passender aliquoter Teil der Lösung wird in einem 250 ml-Becher nacheinander mit 7,5 ml 2 m KNO_3-Lösung, 2,5 ml 1 m KJ-Lösung und 5,0 ml 0,1 %iger Gelatinelösung versetzt und mit Wasser auf 50,0 ml verdünnt (die Quecksilberkonzentration soll nun 0,02—0,06 m sein). Man gibt noch 1,25 g Natriumsulfit hinzu, taucht die Quecksilbertropfelektrode und den Elektrolytschlüssel (gesätt. Kaliumchlorid- oder Ammoniumnitratlösung) etwa 0,3 cm tief in die erhaltene Lösung und rührt danach ungefähr 5 min bei mittlerer Geschwindigkeit (Magnetrührer). Man titriert die Probe anschließend amperometrisch mit der 0,5 m Bis-(äthylendiamin)-kupfer-(II)-nitratlösung. Man läßt jeweils 0,1 ml der Maßlösung zutropfen, rührt das Reaktionsgemisch nach jeder Reagenszugabe 1 min und mißt nach weiteren 2 min im Stromstärkebereich von 17—36 μA bei einer angelegten Spannung von —1,1 Volt (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der Fehler der Methode im Durchschnitt $\pm$ 1,5‰. K. Machner

Die mikrovolumetrische Bestimmung von Quecksilber mit Thionalid beschreiben Ch. Cimerman und S. Frenkel[1] in Fortführung früherer Arbeiten von Ch. Cimerman u. Mitarb[2]. über die Verwendung dieses Reagenses in der anorganischen Mikroanalyse. Der weiße Niederschlag, der in saurer Lösung aus Hg^{2+}-Ionen und Thionalid entsteht, wird in einem Gemisch aus Eisessig und Salzsäure gelöst und das freie Thionalid dann mit Jod titriert, wobei nach der Gleichung $2\,C_{10}H_7NHCOCH_2SH + J_2 = C_{10}H_7NHCOCH_2S—SCH_2CONHC_{10}H_7 + 2\,HJ$ Dithionalid entsteht. Die Fehler betragen etwa 0,5%. — *Ausführung.* Die wäßrige Lösung von Quecksilberchlorid (1—3 mg Hg in 0,5—1.5 ml) versetzt man mit 1.5 ml 2 n Salpetersäure, verdünnt mit bidest. Wasser auf 8 ml und erhitzt nahe zum Sieden. Dann fällt man unter Rühren tropfenweise mit einem 2—3 fachen Überschuß einer frisch bereiteten Lösung von Thionalid in Eisessig, erhitzt und rührt weiter bis die überstehende Lösung klar ist, saugt durch ein Filterstäbchen ab und wäscht 10—15 mal mit je 4 ml bidest. Wasser. Das letzte Waschwasser prüft man auf Thionalid, indem man 0,5 ml davon auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tr. Schwefelsäure (1 : 5) und 1 Tr. 0,1 n Jodlösung versetzt und kräftig rührt. Tritt dabei ein weißer Niederschlag auf, so sind noch mehr als 10 μg Thionalid vorhanden. Ist das Waschwasser praktisch frei von Thionalid, so löst man den Niederschlag in 4—5 ml des Säuregemisches [Eisessig-5 n Salzsäure (5 : 1)] unter gelindem Erwärmen, saugt ab und wäscht dreimal mit 3 ml des Säuregemisches. Durch die Lösung leitet man Kohlendioxyd, gibt 20 mg Kaliumjodid und einen Überschuß an 0,01 n Jodat-Jodidlösung (0,3567 g KJO_3 + 1 g NaOH + 2—3 g KJ im Liter) hinzu, verdünnt auf 40 ml und titriert mit 0.01 n Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück. 1 ml KJO_3-KJ-Lösung entspricht 1,003 mg Hg. Mit den Reagentien muß ein Blindwert ermittelt werden. Zink stört bis zu einer Menge von 100 mg nicht; von Cadmium können bis zu 15 mg vorliegen, man muß aber dann 2 ml Salpetersäure statt 1,5 ml verwenden. G. Denk

Seltene Erden. P. M. Poljakov und A. K. Rusanov[3] beschreiben Verfahren zur spektrographischen und spektrophotometrischen Analyse von Gemischen der Seltenen Erden. *Spektrographische Bestimmung von Yttrium und Ytterbium in der Summe der Seltenen Erden.* Die eingewogene Probe wird mit Kohlepulver gemischt, mit CaO versetzt, das 1% La in Form von La_2O_3 als inneren Standard enthält, und in die Vertiefung der Kohleanode gebracht. Das Lanthan verdampft gleichzeitig mit Y und Yb. — *Spektrographische Bestimmung von Verunreinigungen im Lanthan.* Die Verwendung des La-Metall- zu Legierungen (Erzielung von Hitzebeständigkeit)

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 305—311 (1957). Inst. Technol., Haifa (Israel).
[2] Vgl. diese Z. **148**, 381 (1955/56); **154**, 280 (1957); **155**, 360 (1957).
[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 564—569 (1957) [Russisch].

erfordert eine Reinheit von 99,98%. Der Gehalt an besonders schädlichen Beimengungen (Pb, Sn, Bi, Sb, Cd) darf nicht größer als $5 \cdot 10^{-4}$% sein. Die Bestimmung der leichtflüchtigen Beimengungen erfolgt durch fraktionierte Verdampfung aus dem Anodenkanal, wobei Galliumoxyd als Träger dient. Bei der Bestimmung von Sb ist die Empfindlichkeit $3 \cdot 10^{-4}$%. Weiterhin werden Al, Fe, Mg, Cu und Si bestimmt. Zur Ermittlung von Pr, Nd und Cer wird das eingewogene Lanthanoxyd mit Kohlepulver gemischt. — *Spektrographische Bestimmung von Beimengungen im Cer.* Cer wird wie La als Legierungsmetall verwendet, die Bestimmung kleiner Mengen Pb, Sn, Bi, Sb und Cd ist daher wichtig. Zur Bestimmung von Mg, Cu und Si wird die gleiche Elektrode verwendet wie bei La und zur besseren Reproduzierbarkeit auch hier Ceroxyd mit Kohle gemischt. — *Die spektrophotometrische Bestimmung von Pr, Nd, Sm und Er in einzelnen seltenen Erdelementen und ihren Mischungen* erfolgt durch Messung der Extinktion im Bereich des Absorptionsmaximums der wäßrigen Lösung der Nitrate der entsprechenden Elemente. Bei der Bestimmung von Pr, Nd und Er kann man mit einer Vergleichslösung arbeiten, die keine anderen Seltenen Erden enthält, wenn der Gehalt an unbekannten Elementen (Pr, Nd, Er, Sm, Ce, Y, Yb, Gd, La, Eu und Ho) 5% nicht übersteigt. Samarium kann mit einer Vergleichslösung bestimmt werden, wenn der Gehalt an Pr, Nd, Er, Y, Yb, La, Eu und Ho nicht höher als 5% ist, während höhere Konzentrationen unbekannter Seltener Erden zu Änderungen der Eichkurve führen und systematische Analysenfehler hervorrufen. Ein Gehalt von 10% Ce stört die Bestimmung von Sm, ebenso stören größere Mengen von Gd. In der Originalarbeit sind in umfangreichen Tabellen für die spektrographischen Bestimmungen die verwendeten Analysenlinien, die Anwendungsbereiche der Methoden, die Analysenfehler und die Einzelheiten der Durchführung der Analysen angegeben. Eine kleine Tabelle bringt die entsprechenden Daten für die spektrophotometrischen Bestimmungen. W. Böhm

Thallium. *Ein qualitativer Nachweis von Thallium* kann nach M. Kovařík und M. Moučka[1] mit Methylviolett erfolgen, welches mit Tl^{III} eine blaue Verbindung bildet, die durch Benzol extrahiert werden kann. Tl^{I} muß mit Bromwasser zu Tl^{III} oxydiert werden. Molybdat stört; Hg, Au und Sb werden vorher mit metallischem Kupfer in saurer Lösung reduziert; Vanadat und Wolframat geben ebenfalls eine Blaufärbung, die jedoch nicht in die Benzolphase übergeht. — *Ausführung.* 1 Tr. der Probelösung versetzt man mit 1 Tr. Bromwasser, etwas fester Sulfosalicylsäure, 2 Tr. konz. Salzsäure und 2 Tr. einer 0,2%igen wäßrigen Methylviolettlösung und schüttelt mit etwa 0,2 ml Benzol aus. Anwesendes Thallium bewirkt Blaufärbung der Benzolphase (p_D 6). G. Denk

Zur gravimetrischen Bestimmung von Thallium(I) ist nach einer Untersuchung von W. W. Wendlandt[2] die Fällung und Wägung als *Thallium(I)-tetraphenylborat* geeignet. Nach einer Untersuchung auf der Thermowaage läßt sich der Niederschlag bis 180° C unzersetzt trocknen. Beim Verglühen bei 450—700° C entsteht ein Gemisch von Thalliummetaborat und Thallium(III)-Oxyd, das sich nicht zur Auswaage eignet. — *Ausführung.* Die zu untersuchende verdünnte Lösung mit 0,017—0,042 g Thallium(I), wird mit 40 ml Wasser, 20 ml 2 n Na-Acetatlösung und 2 Tropfen 0,1%iger Aerosollösung versetzt. Die Fällung erfolgt bei Raumtemperatur mit 3—8 ml 2%iger Natriumtetraphenylboratlösung (s. unten). Nach 2 Std wird der Niederschlag auf einer Porzellanfritte abfiltriert und 3mal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach 4 Std Trockenzeit bei 100—105 C wird der Niederschlag zur

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 249 (1957). Montanhochsch. Ostrava (ČSR).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 216—220 (1957). Texas Techn. College, Lubbock (USA).

Auswaage gebracht. Bei Einhaltung einer Mineralsäurekonzentration von unter 1 n liefert diese Arbeitsweise genaue Werte. Der Einfluß anderer Metall-Ionen auf die Thalliumbestimmung wurde nicht näher untersucht. Eine Tabelle zeigt die Fällbarkeit einer Reihe von Metallionen mit Natriumtetraphenyloboratlösung. — *Reagenslösung.* Man löst 2,0 g Natriumtetraphenyloborat in 100 ml redest. Wasser, versetzt mit 0,5 ml 1 m $Al(NO_3)_3$-Lösung und 0,5 ml 1 m NaOH-Lösung, filtriert die trübe Lösung durch einen Porzellanfiltertiegel und bewahrt in einem Glasgefäß auf. H. Zimmer

Cyanid. J. Brandštetr und S. Kotrlý[1] empfehlen zur sicheren Feststellung des Titrationsendes bei der Cyanidbestimmung nach Liebig-Denigès die *photometrische Titration.* Man erhält auf diese Art sehr genaue Resultate. Nach den mitgeteilten Beleganalysen sind die relativen Fehler nicht größer als $\pm$ 0,14% bei der Bestimmung von 0,7—36 mg CN^- auch in Lösungen, die mit organischen Farbstoffen gefärbt oder mit Traganth getrübt worden sind. Cl^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} stören nicht. — *Ausführung.* Man versetzt eine abgemessene Menge der zu untersuchenden Lösung in der 100 ml-Küvette des Lange-Photometers mit 5 ml 4%iger Kaliumjodidlösung und 5 ml 6 n Ammoniaklösung, verdünnt auf 90 ml und titriert mit $AgNO_3$-Lösung passender Normalität. Nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit mißt man die Durchlässigkeit unter Verwendung des dunkelblauen Lichtfilters. (Bei der Titration stark gefärbter Lösungen ist ggf. durch direkten Versuch ein besser geeignetes Filter zu wählen.) Es genügen im allgemeinen 2 Ablesungen vor und 3 nach dem Äquivalenzpunkt, von dem ab die Extinktionswerte stark ansteigen. Vor jeder Ablesung wird gut durchgemischt und die Küvette mit dem Deckel bedeckt. Der Äquivalenzpunkt wird bei der graphischen Auswertung als Schnittpunkt zweier Geraden gefunden. A. Kurtenacker

Zinn, Blei, Antimon, Wismut und Cadmium in Titan, Zirkonium, Tantal und Niob bestimmen Š. G. Melamed und A. M. Saltikova[2] auf spektrographischem Wege unter Verwendung eines Spektrographen ISP-22 oder ISP-28. Die untersuchten Linien sind angegeben. Es werden metallisches Ti, Zr, Ta und Nb und Zwischenprodukte ihrer Herstellung nach der Methode des doppelten Bogens untersucht. — *Analyse von Zirkonium und Tantal.* In den Krater der unteren Elektrode (Anode) werden 100 mg Oxyd gegeben. Es wird ein Strom von 8 A verwendet, die Belichtungsdauer beträgt 60 sec. — *Analyse von Titan.* Bei Gehalten von 10^{-3}% und höher können unter den gleichen Bedingungen Pb, Sn und Sb in Titan bestimmt werden, wobei die Empfindlichkeit durch Zusatz von Salzen von Natrium oder anderen Elementen von niedrigem Ionisationspotential gesteigert wird. Eine weitere Steigerung erreicht man durch Zusatz von Schwefel. Hierzu wird die Elektrode mit einem Gemisch aus 50 mg TiO_2, 7,5 mg S und 2,5 mg Soda beschickt. Der Einfluß des Schwefels auf die Verdampfung des Zinns wird mit einem Isotopengemisch aus ^{118}Sn und ^{123}Sn untersucht. — *Analyse von Niob.* Die Anode wird mit 50 mg Nb_2O_5 und 25 mg Soda beschickt. Die Belichtungszeit für die Bestimmung von Pb, Sb, Cd, Sn und Bi beträgt 90 sec. Die Reproduzierbarkeit aller Ergebnisse genügt den Industrieanforderungen. Bei der Bestimmung von Sn und Pb in Titan zeigt der Vergleich der Ergebnisse der spektrographischen und der polarographischen Analyse gute Übereinstimmung. W. Böhm

Blei. Ju. I. Usatenko und M. A. Vitkina[3] beschreiben die Bestimmung von Blei durch amperometrische Titration mit Oxalatlösung unter Verwendung von

[1] Chem. Listy **50**, 1316—1317 (1956) [Tschech.]. Techn. Militärakad. Brno (ČSR).

[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 573—576 (1957) [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. **23**, 427—429 (1957) [Russisch]. Chem. technol. Inst., Dnjepropetrovsk.

Kupfersalz als Indicator, die sich für die Analyse von *Elektrolytbädern der Bleiraffination* eignet. Das Blei liegt in diesen Bädern als sulfaminsaures Salz vor. Außerdem enthalten die Bäder bis zu 0,01% Sn, 0,05% Sb, 0,01% As, 0,01% Bi und 0,1% Zn, aber auch 30mal größere Mengen beeinträchtigen die Genauigkeit der Bleibestimmung nicht. Störungen, die durch das Vorhandensein von Leim in den Bädern bewirkt werden, lassen sich durch Zugabe von Kieselsäure beseitigen. Bei der Titration von Blei-Kupfersalzlösung mit Oxalat fällt zuerst das Bleioxalat (Löslichkeitsprodukt $L = 2{,}78 \cdot 10^{-11}$) und dann erst Kupferoxalat ($L = 2{,}87 \cdot 10^{-8}$), dessen Ausfällung das Titrationsende anzeigt. Bei Anwendung einer Indicatorelektrode aus Platin und eines Quecksilberjodidhalbelementes als Bezugselektrode kann die Titration ohne angelegte Spannung, also bei über das Galvanometer ($R = 649\ \Omega$) kurz geschlossenen Elektroden durchgeführt werden. — *Analysengang.* Man verdünnt 10 ml Elektrolytlösung in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke, entnimmt 2—5 ml (entsprechend etwa 15—40 mg Pb), versetzt in einem 100—150 ml-Becherglas mit etwa 25 ml Wasser und 0,5 –1 ml 0,1 m Natriumsilicatlösung und erhitzt 5 min auf 70°C. Zu der abgekühlten Lösung gibt man 10 ml 0,1 m Ammoniumchloridlösung, neutralisiert mit etwa 0,1 n Natronlauge, gibt noch 2—3 Tropfen im Überschuß zu und dann Essigsäure bis zur blaßrosa Färbung von Methylrot. Nach Einsetzen der Indicatorelektrode (einer Platinmikroelektrode), schaltet man gegen das Quecksilberjodid-Halbelement, stellt den Rührer an und gibt genau 1 ml Cu-Salzlösung (Konz. nicht angegeben) dazu. Dabei schlägt der Zeiger des Galvanometers bis zum Ende der Skala aus. Man titriert zuerst vorsichtig und dann schneller mit Ammoniumoxalatlösung (Konz. nicht angegeben); im Äquivalenzpunkt verschwindet der Diffusionsstrom durch die Cu-Ionen. Man stellt den Äquivalenzpunkt auf der Titrationskurve fest und findet die Bleimenge nach Anbringen der Korrektur für das Kupfer. W. Böhm

Fluorimetrische Zirkoniumbestimmung mit Morin. Die grüne Fluorescenz des in mineralsauren Lösungen gebildeten Zirkonium-Morinkomplexes läßt sich unter den von R. A. Geiger und E. B. Sandell[1] ermittelten Arbeitsbedingungen zur praktisch störungsfreien Bestimmung kleinster Zirkoniumgehalte (0,025—4,0 μg Zr/25 ml = 0,001—0,16 ppm) neben sehr großen Überschüssen zahlreicher anderer Elemente benutzen. Die Verff. machen dabei von der Tatsache Gebrauch, daß die sehr intensive Fluorescenz des Zirkonium-Morinkomplexes in 2 m Salzsäure beim Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) gelöscht wird, während die — viel schwächere — Fluorescenz der Morinkomplexe von Al, Ga, Th, U^{VI}, Sn^{II}, Sn^{VI}, Sb^{III} und Sb^{V} unter den angegebenen Bedingungen nicht beeinträchtigt wird, so daß man den Zirkoniumgehalt aus der Differenz der vor und nach Zusatz von ÄDTE gemessenen Fluorescenzintensitäten ermitteln kann. Die Fluorescenz des Scandium- und die des Germanium-Morinkomplexes werden teilweise geschwächt. Daraus resultierende Fehler können aber wegen der vergleichsweise sehr geringen Fluorescenzintensitäten (100 μg Sc = 0,1 μg Zr; 1000 μg Ge = 0,05 μg Zr) und wegen der zu erwartenden geringen Gehalte an diesen beiden Elementen vernachlässigt werden. In Anwesenheit von mehr als 15 μg Niob oder Tantal in 25 ml werden zu niedrige Werte gefunden. Die Elemente As^{V}, Be, Bi, Cd, Cr^{III}, Fe^{II}, Fe^{III}, Co, Cu, Hg^{II}, In, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Te^{IV}, Tl^{I}, Ti, V, W, Y, Zn und die Erdalkalien lassen bei Gehalten von 1—2 mg/25 ml in 2 n Salzsäure mit 0,3 mg Morin keine meßbare Fluorescenz auftreten, ebensowenig Pt, Pd und Ir bei Gehalten von 0,2 mg/25 ml. Störungen durch den stark gefärbten Eisen(III)-Morinkomplex verhindert man durch vorhergehende Reduktion des Eisens mit Thioglykolsäure in höchstens 0,4 n salzsaurer Lösung. Hafnium ist nicht untersucht

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 346—354 (1957). Univ. Minneapolis, Minn.

worden; es wird wahrscheinlich mit dem Zirkonium erfaßt. — Die Fluorescenz des Zirkonium-Morinkomplexes (wahrscheinlich liegt hauptsächlich die 1 : 2-Verbindung vor), die mit der Hg-Linie 436 mμ angeregt wird, hängt von der Salzsäurekonzentration, von der Reagensmenge und der Temperatur ab: Ihre maximale Intensität erreicht sie in 1.8—2.2 n salzsauren Lösungen und bei Moringehalten von 8—12 · 10^{-4}%. Bei höheren Aciditäten steigt die Eigenfluorescenz des Morins steil an. Größere Äthanolmengen (äthanolische 0,03%ige Morinlösung!) dämpfen die Fluorescenz. Temperaturänderungen im Bereich von 15—30° C bewirken reversible Intensitätsänderungen von — 2%/° C. Die gegen einen Chininsulfatstandard (0.75 g Chinin in 500 ml 0,2 n Schwefelsäure) gemessenen Fluorescenzintensitäten steigen mindestens bis zu Zirkoniumgehalten von 4 μg Zr 25 ml linear an. — Bei der Zirkoniumbestimmung neben Aluminium (Zr : Al = 1 : 50 bis 1 : 10000) fanden die Verff., daß die Fluorescenzschwächung durch ÄDTE nicht immer genau dem Zirkoniumgehalt entspricht, sondern vom Moringehalt der Meßlösung abhängt. Optimal ist ein Gehalt von 0,0011%, entsprechend 0,9 ml der 0.03%igen äthanolischen Reagenslösung. — Für die Zirkoniumbestimmung in Silicatgesteinen geben die Verff. folgende *Arbeitsvorschrift* an: 0,25 g fein gemahlenes Probenmaterial wird mit 2,5 g Natriumcarbonat aufgeschlossen (30 min), die Schmelze einige Stunden lang auf dem Dampfbad mit 20 ml Wasser ausgelaugt, filtriert und heiß gewaschen. Der Zr-haltige Rückstand wird mit 15 ml heißer 6 n Salzsäure gelöst, Filtrat und Waschwasser werden im Meßkolben auf genau 25 ml verdünnt. — Eisenarmen Substanzen setzt man vor dem Aufschluß etwas Fe zu, das als Sammler dient. — Das Filter wird verascht, aufgeschlossen und einer gesonderten Bestimmung unterworfen. Zu einem aliquoten Anteil der Probenlösung von 2,0 ml gibt man in einem 25 ml-Meßkolben 0,2 ml Thioglykolsäure (1 : 9), verdünnt mit Wasser auf 18 ml, gibt nach 5 min 3.6 ml konz. Salzsäure, danach 0,9 ml Reagenslösung (s. o.) hinzu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Fluorescenz der Lösung (Anregung mit Hg 436 mμ) wird mit derjenigen eines Zirkoniumstandards und eines Chininsulfatstandards verglichen, und zwar frühestens 10 min, spätestens 1 Std nach der Reagenszugabe. Dann löst man in Probe und Zr-Standard je 10 mg ÄDTE-Dinatriumsalz und mißt abermals die Fluorescenzintensitäten. Aus den Meßwerten Fx_1 und Fx_2 für die Probe und Fs_1 und Fs_2 für den Zirkoniumstandard sowie aus dessen Zirkoniumgehalt a (μg 25 ml) erhält man den Zr-Gehalt C der Probenlösung mit dem Ausdruck:

$$C\ [\mu g/25\ ml] = a \cdot (Fx_1 - Fx_2)/(Fs_1 - Fs_2).$$

Zur Korrektur benutzt man die an der Aufschlußlösung des Filters und an Blindlösungen gemessenen Werte. — Die Zuverlässigkeit des Verfahrens wird durch zahlreiche Analysenbeispiele belegt. Die Verff. benutzen für die Fluorescenzmessungen das photoelektrische Fluorimeter Coleman 12 B (Filter B_2 und PC-2).

H. Hartkamp

Thorium. W. W. Wendlandt[1] hat seine Untersuchungen über die Thermolyse analytisch verwendeter Metallsalzniederschläge[2] auf folgende organische Thoriumverbindungen ausgedehnt: Thoriumsalze der Stearin-, Pyrogallus-, m-Hydroxybenzoe-, m-Kresoxyessig-, Benzoe-, 2,4-Dichlorphenoxyessig-, Phenylessig-, Zimt-, Anthranilsäure und Thorium-Mercaptobenzthiazol. Die Niederschläge sind meist basische Salze wechselnder Zusammensetzung, sie werden daher bei gravimetrischen Thoriumbestimmungen zu ThO_2 verglüht und in dieser Form gewogen. Verf. hat die Thermolysekurven wie in den früheren Arbeiten[2] auf der

[1] Analyt. Chemistry **29**, 800—802 (1957). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA).

[2] Wendlandt, W. W.: vgl. diese Z. **153**, 200 (1956); **154**, 270 (1957); **155**, 361 (1957); **158**, 44, 290 (1957); **159**, 299 (1957).

Thermowaage bei einer Temperatursteigerung von 4,5°C/min aufgenommen. Die Zersetzung der Verbindungen beginnt bei unterschiedlichen Temperaturen. Die sehr unbeständige Mercaptobenzthiazolverbindung zeigt bereits bei 35°C Gewichtsverlust, wogegen das Benzoat [dessen Zusammensetzung dem normalen Salz $Th(C_6H_5CO_2)_4$ entspricht] bis 285°C beständig ist. Die Bildung von Thoriumoxyd, ThO_2, ist je nach Art der untersuchten Verbindung bereits bei 450°C (Anthranilat, Stearat) oder erst bei 675°C (Pyrogallat) vollständig. A. Kurtenacker

Zur polarographischen Bestimmung von Ammoniak und Äthylendiamin verwenden C. J. Nyman und R. A. Johnson[1] die Tatsache, daß die anodische Quecksilberstufe bei Anwesenheit einer der beiden Substanzen vergrößert wird und daß der Stufenhöhenzuwachs in 0,1 m Kaliumnitratlösung im Konzentrationsbereich von 1 bis $15 \cdot 10^{-4}$ m bzw. 1 bis $50 \cdot 10^{-4}$ m dem Gehalt an Ammoniak bzw. Äthylendiamin proportional ist. Ammoniak kann in gleicher Weise auch in 0,1 m Ammoniumnitratlösung polarographiert werden. Der Strom ist hier im ganzen untersuchten Bereich (1 bis $50 \cdot 10^{-4}$ m) der Ammoniakkonzentration proportional. Die Lösungen müssen vor Aufnahme des Polarogramms von Sauerstoff befreit sein (Durchperlen von durch Blindlösung vorgesättigtem Stickstoff), Zutritt von Kohlendioxyd muß verhindert werden. Für Ammoniak wird der Diffusionsstrom bei + 0,25 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}89$), für Äthylendiamin bei + 0,20 V ($m^{2/3}\,t^{1/6} = 1{,}91$) vermessen. Bei der Analyse dürfen keine Depolarisatoren zugegen sein, die das Quecksilberoxydationspotential unter + 0,3 V herabsetzen. Für die Elektrodenreaktionen soll in erster Linie eine Komplexbildung verantwortlich sein, bei Ammoniaklösungen allerdings nur in Ammoniumnitratlösung, da in Kaliumnitrat die Hydroxydbildung überwiegt. K. Cruse

Zur colorimetrischen Bestimmung von Phosphat und Kieselsäure durch Reduktion ihrer Heteropolymolybdate stellen A. K. Babko und L. M. Jevtušenko[2] neue Untersuchungen an, die sich insbesondere auf den Einfluß des p_H-Werts der Lösung beziehen. Als Reduktionsmittel zur Erzeugung der Blaufärbung dienen Sn^{2+} und Fe^{2+}. Die untere Grenze der Acidität ist durch den Beginn der Reduktion des freien Molybdats gegeben; sie hängt von der Art des Reduktionsmittels ab. Bei Verwendung von Sn^{2+} muß die Lösung > 0,8 n, bei Fe^{2+} > 0,25 n an H_2SO_4 sein. Die obere Grenze der Acidität ist durch die Zersetzung der Heteropolysäure gegeben; sie hängt von der Natur des Zentralions ab. Beim Phosphormolybdatkomplex ist schon bei einer H_2SO_4-Konzentration > 0,9 n eine Schwächung der intensiven Blaufärbung, unabhängig von der Art des Reduktionsmittels, zu bemerken; der Kieselsäurekomplex ist dagegen säurebeständiger. Der Phosphormolybdatkomplex absorbiert bei 726 mμ stärker, wenn er mit Sn^{2+} reduziert wird, als wenn man ihn mit Fe^{2+} reduziert. In beiden Fällen ist es notwendig, den p_H-Wert in einem sehr schmalen Bereich zu halten. W. Böhm

Zur maßanalytischen Bestimmung von 3wertigem Antimon empfehlen S. Kratun und M. H. Khundkar[3] die Titration der natronalkalischen Probelösung mit alkalischer Natriumhypochloritlösung. Der Titrationsendpunkt wird potentiometrisch ermittelt. – *Arbeitsweise.* Man löst die Probe (Sb_2O_3) unter Erwärmen in 100 ml 5%iger Natronlauge, verdünnt anschließend auf 150 ml und erhitzt auf 80–85° C. Die erhaltene Lösung wird bei der genannten Temperatur mit 0,1 n NaOCl-Lösung in üblicher Weise potentiometrisch titriert. (Zur Herstellung der Maßlösung leitet man Chlor in etwa 0,4 n Natronlauge, kocht auf und

[1] Analyt. Chemistry **29**, 483–485 (1957). State College, Pullman, Wash. (USA).
[2] Zavodskaja Laborat. **23**, 423–427 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss. (UdSSR).
[3] J. Indian chem. Soc. **34**, 114–116 (1957). Univ. Dacca (East Pakistan).

bestimmt den Titer der Lösung nach der von J. A. KITCHENER, A. LIBERMAN und D. A. SPRATT[1] angegebenen jodometrischen Methode.) $SbCl_3$-Lösungen werden vor der Titration mit 5%iger Natronlauge neutralisiert, mit einem Überschuß dieser Lauge bis zur Auflösung des entstandenen Niederschlages erwärmt, dann verdünnt und wie beschrieben weiterbehandelt. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen liegen die Analysenfehler unterhalb von 1%. K. MACHNER

Die oxydimetrische Bestimmung von 4wertigem Vanadium gelingt nach M. KIBOKU[2] unter Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat (III) als Titrationsmittel und $Na_5P_3O_{10}$ sowie $Na_4P_2O_7$ als Maskierungszusatz bei p_H 10,6 bis 13,0. Die Bestimmung von *5wertigem Vanadium* unter Verwendung der gleichen Maskierungszusätze ist in saurer Lösung mit $K_4[Fe(CN)_6]$ möglich. HILDEGARD PLUSKAL

Eine volumetrische Methode der Sulfatbestimmung beschreiben F. KENNY, R. B. KURTZ, I. BECK und I. LUKOSEVICIUS[3]. Man versetzt die Lösung mit einem Überschuß an eingestellter Blei(II)-nitratlösung und titriert mit eingestellter Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von Siloxen als Indicator zurück. Am Äquivalenzpunkt bewirkt die plötzliche Änderung des Oxydationspotentials der Lösung eine Lichtaussendung des Siloxenindicators, die mit einem Multiplier gemessen wird. Titrationsgefäß und Multiplier müssen sich in einem Dunkelraum[4] befinden. — *Ausführung.* Man versetzt 10 ml der Probelösung mit 30 ml 0,2000 m Bleinitratlösung, bringt mit Salpetersäure auf p_H 2,85, fügt 75 mg Siloxenindicator zu und titriert mit 0,2000 m Kaliumdichromatlösung in einer Dunkelkammer zurück. — *Herstellung des Siloxenindicators.* 3 bis 4 g Calciumsilicid (100 mesh) werden mit 30 ml 12 m Salzsäure behandelt. Es wird gerührt, bis die Reaktion sich beruhigt, und dann werden noch 15 ml 12 m Salzsäure hinzugefügt. Man kocht 5 min lang, fügt 100 ml kochendes Wasser zu, kocht 10 min weiter und hält dabei durch weitere Zugabe kochenden Wassers das Volumen konstant. Man läßt 30 sec lang einige Verunreinigungen sich absetzen, dekantiert das Siloxen, $(Si_6H_6O_3)n$, auf ein Filter, wäscht es mit 4 Portionen Wasser, 3mal mit Alkohol und 3mal mit Äther und läßt 10 min in einem Dunkelraum auf Papier ausgebreitet im Luftstrom trocknen. Der Indicator verliert sehr schnell seine Wirksamkeit und muß stets frisch hergestellt werden. K. BRODERSEN

Uran. Nach Mitteilung von G. A. STONER und H. L. FINSTON[5] können Mikrogramm-Mengen Uran von großen Überschüssen an *Wismut* rasch und quantitativ abgetrennt werden, indem man das Wismut aus homogener Lösung mit Thioacetamid fällt. Der Wismutsulfidniederschlag ist frei von Uran, das im Filtrat verlustlos wiedergefunden wird. Die Methode hat Bedeutung für die *Analyse von Reaktorbrennelementen*, die das Uran in Wismut gelöst enthalten. — *Ausführung.* Man löst die Uran-Wismutlegierung in konz. Salpetersäure und bringt die Lösung auf einen Wismutgehalt von 100 mg/ml. 2 ml dieser Lösung werden mit 2 m Salpetersäure auf 75 ml verdünnt, auf 50 bis 60° C erhitzt und mit 5 ml einer 5%igen Thioacetamidlösung versetzt. Man hält die Lösung auf 50 bis 60° C, bis die Fällung sich absetzt, filtriert, wäscht mit Wasser und verdampft das Filtrat zur Trockne. Den Rückstand löst man in wenig konz. Salpetersäure, verdünnt auf 100 ml und bestimmt das Uran in 1 ml der Lösung mit einem Zählrohrgerät. K. BRODERSEN

[1] Analyst **76**, 509 (1951); vgl. diese Z. **144**, 378 (1955).

[2] Jap. Analyst **6**, 11—12 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Kinki Univ. (Japan).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 543—546 (1957). Hunter Coll., New York, N. Y. (USA).

[4] KENNY, F., und R. B. KURTZ: Analyt. Chemistry **23**, 382 (1951); vgl. diese Z. **135**, 281 (1952).

[5] Analyt. Chemistry **29**, 570—571 (1957). Brookhaven Nat. Lab., Upton, N. Y.

Die polarographische Reduktion von Chloriten und Bromaten haben R. Curti und S. Locchi[1] zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgearbeitet. Als Lösungsmittel dient eine Lösung von Ammoniumthiocyanat in wasserfreiem Ammoniak. — *Vorschrift.* Mit Natrium entwässertes Ammoniak wird zunächst auf gut getrocknetes Ammoniumrhodanid destilliert, so daß eine Lösung von 1 Mol Rhodanid je 3 Mole Ammoniak entsteht. Die Lösung ist bei 0° C bequem handlich und stark leitend ($\varkappa = 6{,}9 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$). Chlorit bzw. Bromat werden als Lösung in flüss. Ammoniak zugesetzt. Dann wird ohne Belüften an der Tropfelektrode ($m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1{,}56$) gegen die Bodenanode mit einem Spannungsdurchgang von 1 mV/sec polarographiert. Das Polarogramm enthält jeweils zwei Stufen, deren Halbstufenpotentiale für Natriumchlorit bei −1,1 bzw. −1,3 V, für Natriumbromat bei −1,2 bzw. −1,35 V liegen und im Bereich 4 bis $22 \cdot 10^{-3}$ bzw. 3 bis $14 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen nur wenig schwanken. Die Summen der Stufenhöhen sind der Konzentration in diesen Bereichen linear proportional. Die Diffusionskoeffizienten werden zu $D_{ClO_2^-} = 0{,}63 \cdot 10^{-5}$/- und $D_{BrO_3^-} = 0{,}82 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec angegeben. Ein Gehalt der Salze an NaCl, Na_2CO_3 oder NaOH stört die Analyse nicht. Die Reduktionsreaktion verläuft über freies Halogen als Zwischenprodukt und ist für Chlorit irreversibel. K. Cruse

Eisen. *Zum Nachweis von Eisenspuren mit 2,2'-Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin* lösen F. Feigl und A. Caldas[2] das Reagens in *Thioglykolsäure.* Die Thioglykolsäure bildet mit verschiedenen Kationen Komplexe, so daß auf diese Weise auch eine Störung durch solche Kationen verhindert werden kann, die zwar mit den genannten Reagentien keine Farbreaktion geben, aber mit ihnen zu amminähnlichen Salzen reagieren (Cu, Cd, Zn, Co, Ni). Außerdem ist zur Bestimmung von Fe^{III} eine Reduktion vor dem Nachweis nicht mehr erforderlich, da die Thioglykolsäure die Rolle des Reduktionsmittels übernimmt. — *Ausführung. Kupfersalze* und *metallisches Kupfer.* Ein Tropfen der Cu-Salzlösung wird tropfenweise mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt. Man erwärmt gelinde und fügt das Reagens, eine 2%ige Lösung von 2,2'-Dipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin in etwa 80%iger Thioglykolsäure, tropfenweise hinzu. Es erscheint je nach Konzentration eine rosa bis rote Färbung. Metallisches Kupfer wird zuvor in verd. Salpetersäure gelöst. 0,5 μg Fe sind neben 2 mg Cu erkennbar. *In metallischem Zinn oder Mangan, in Legierungen, die Pb, Bi, Ag, Sb oder Hg enthalten,* ferner in *zahlreichen Mineralen* usw. können Fe-Spuren (z. B. 0,02% Fe in Zinn) nachgewiesen werden, indem man einige Körnchen der Probe mit 1—2 Tr. Reagenslösung erhitzt. Bei Mineralien genügt die Behandlung in der Kälte auf der Tüpfelplatte. — Aus *Legierungen* und *Metallen,* die *Co* und *Ni* enthalten, trennt man das Fe ab, indem man es als $Fe(OH)_3$ an $Al(OH)_3$ adsorbiert. Dazu löst man die Probe in verd. Salpetersäure, kocht auf und fügt 1 Tropfen 2%ige $Al_2(SO_4)_3$-Lösung zu. Man macht ammoniakalisch (Überschuß), erwärmt und zentrifugiert. Die adsorbierten Cu-, Co- und Ni-Salze werden durch Umfällen entfernt, so daß der Niederschlag nicht mehr blau oder grün ist. Dann prüft man mit 1 Tropfen Reagens auf Fe. — Das Adsorptionsverfahren an $Al(OH)_3$ kann auch zum Nachweis von Fe in extremer Verdünnung (1:500000000), z. B. in *Seewasser* oder in *konz. Mineralsäuren* dienen. Es lassen sich so z. B. 0,0001% Fe in Salpetersäure erkennen. Margot Zimmermann

Eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung des Eisens gründen E. B. Buchanan jr. und W. Wagner[3] auf die wasserlösliche, amethystfarbene

[1] Analyt. Chemistry **29**, 534—537 (1957). Univ. Pavia (Italien).

[2] Analyt. Chemistry **29**, 580—582 (1957). Lab. Prod. Mineral, Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

[3] Analyt. Chemistry **29**, 754—756 (1957). Univ. Detroit, Mich. (USA).

Verbindung $Fe(C_6H_4FCOO)_3$, welche aus Fe^{III}-Ionen und 2-*Fluorbenzoesäure* entsteht. Der günstigste p_H-Bereich liegt zwischen 3 und 3,5; die Färbung ist 24 Std stabil. Das Beersche Gesetz gilt von 0—20 ppm Fe. Eine Anzahl von Ionen, wie Ag^+, Al^{3+}, AsO_4^{3-}, Bi^{3+}, F^-, Hg_2^{2+}, Nb^{5+}, Pb^{2+}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}, Sn^{4+}, Ta^{5+}, Th^{4+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+} und VO_3^- stören. — *Ausführung.* Die Lösung mit 0,1—1 mg Fe versetzt man mit 20 ml der Reagenslösung (7 g 2-Fluorbenzoesäure mit dem Schmelzpunkt 126° C im l), entfärbt die Lösung durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure, fügt 5 ml Ammoniumformiatlösung (75 g/l) hinzu und verdünnt auf 50 ml. Die Extinktion wird bei 525 mμ gegen dest. Wasser als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Mit Eisensalzlösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgestellt. Die mittleren Abweichungen bei der Fe-Bestimmung in Zement mit einem Fe-Gehalt von 2,55% wurden zu 0,02% Fe festgestellt. G. Denk

Bei der polarographischen Bestimmung des Eisens kann nach Untersuchungen von O. Manoušek[1] der gewöhnlich verwendete Komplexbildner Triäthanolamin durch Saccharose ersetzt werden. Die Saccharose hat den Vorteil, daß sie unmittelbar in der Handelsqualität zu verwenden ist, während Triäthanolamin vor der Benutzung wiederholt umkristallisiert werden muß. Die mit den beiden Stoffen entstehenden Eisenkomplexe verhalten sich bei der Polarographie ähnlich. In einer Lösung, die 1 m an KOH und 0,175 m an Saccharose ist, liegt das Halbstufenpotential des Eisens bei —0,95 V (in Triäthanolaminlösung bei etwa —1,00 V). Die Stufenhöhe in der Saccharoselösung ist in weitem Bereich eine lineare Funktion der Fe-Konzentration. Auftretende Maxima werden durch Zusatz von 0,005% Dextran wirksam beseitigt. Änderungen der Alkalität im Bereich 0,5 bis 1,5 m KOH und Erniedrigung der Saccharosekonzentration auf 0,08 bis 0,1 m beeinflussen das Halbstufenpotential nicht. Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) in der Konzentration 0,045 m oder darüber erniedrigt das Halbstufenpotential auf —0,86 V. Der Zusatz von ÄDTA beseitigt die Störungen der Fe-Bestimmung durch Ca, Mg oder Mn. In Gegenwart größerer Mn-Mengen muß wenigstens ein 100facher ÄDTA-Überschuß zugegeben werden, jedoch erst dann, wenn der Luftsauerstoff entfernt worden ist. Die störenden Metalle Cu und Pb werden durch Behandeln mit Zinkstaub in schwach saurer Lösung entfernt. Zinkionen stören nicht. — *Ausführung.* Man versetzt 3 ml der 0,001 m bis 0,002 m Eisenlösung mit 2 ml 0,875 m Saccharoselösung, 1—2 ml 0,45 m ÄDTA-Lösung, 1 ml 10 m KOH-Lösung und 0,5 ml 0,1%iger Dextranlösung, füllt mit Wasser auf 10 ml auf, entfernt den Luftsauerstoff durch Stickstoff und polarographiert. A. Kurtenacker

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Über die Farbkennzeichnung von Lebensmitteln durch objektive Farbmessung berichtet G. Schricker[2]. Zur Beurteilung von Lebensmitteln wird häufig die Farbe als Qualitätsmerkmal herangezogen. Für eine sichere Bewertung ist es dabei notwendig, die Farbe zu messen und durch Angabe von Zahlen eindeutig festzulegen. Ein geeignetes Maßsystem ist das XYZ-System der „Internationalen Beleuchtungskommission", das auch in Deutschland als Norm dient[3]. Es sieht für die Bestim-

[1] Chem. Listy 51, 854—860 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Nahrungsmitteltechnol. Prag (ČSR).

[2] Fette u. Seifen 59, 98—106 (1957). Inst. Lebensmitteltechnol. u. Verpackung, München.

[3] DIN 5033, Farbmessung, April 1954.

mung von Körperfarben 3 Normlichtarten als Beleuchtung vor, damit Farbvergleiche auf allgemein gültiger Basis vorgenommen werden können. Objektive Farbmessungen sind nach dem Spektralverfahren und dem Helligkeitsverfahren möglich. Das zur Zeit exakteste Verfahren ist das Spektralverfahren[1]. Es ist jedoch für die laufende Betriebskontrolle ungeeignet, da es nur mit erheblichem Zeitaufwand durchgeführt werden kann. Das Helligkeitsverfahren dagegen kann vorläufig nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen angewandt werden, da die für eine absolute Farbmessung notwendigen Filter noch nicht für den gesamten Farbbereich entwickelt sind. Eine absolute Farbmessung scheidet daher für die Betriebskontrolle vorerst fast immer aus. Trotzdem ist eine sinnvolle Farbkontrolle möglich, da sehr häufig nur die Messung von *Farbunterschieden* (Messung von Merkmalsunterschieden gegen einen im Normvalenzsystem festgelegten Farbstandard) und nicht von absoluten Farbwerten interessiert. Voraussetzung ist dabei nur, daß die gemessenen Kennzahlen die gleiche Qualitätseinstufung ergeben wie das Auge. — Abschließend werden in der Originalarbeit einige Beispiele über die Farbkennzeichnung von Lebensmitteln besprochen. K. Machner

Reste von Methylbromid in den damit begasten Lebens- und Genußmitteln (z. B. *Getreide, Tabak*) bestimmen P. Desbaumes und J. Deshusses[2] durch Pyrolyse im elektrischen Ofen. 50—100 g des Analysengutes werden in einem Schliffrundkolben unter Rühren auf 70° C gebracht, das frei gewordene Methylbromid wird mittels eines feuchten Luftstromes (10 l/Std) durch ein auf 1000° C erhitztes 50 cm langes Quarzrohr vom inneren Durchmesser 4 mm geleitet. Die Zersetzungsprodukte fängt man in 2 Waschflaschen auf, die jede mit einer Lösung aus 15 ml 0,1 n Natronlauge, 2 ml Perhydrol, 0,05% Triton X 100 und 1 Tropfen Antischaummittel beschickt sind. (Dauer der Operation 1,5 Std.) Der Inhalt der Waschflaschen wird mit 1%iger Salpetersäure auf p_H 7,00 gebracht (Glaselektrode, Magnetrührer) mit 2 Tropfen 0,5%iger Brillantgelblösung (in 96%igem Alkohol) versetzt und mit 0,01 n Silbernitratlösung auf Rotviolett titriert. Der Umschlag ist scharf. 1 ml 0,01 n Silbernitratlösung $\simeq$ 0,932 mg Methylbromid. Es werden im Durchschnitt 100,6 $\pm$ 3,4% Methylbromid wiedergefunden. W. Fischer

Den Bleigehalt von Wein bestimmt J. Bonastre[3] auf folgende Weise colorimetrisch mit Dithizon. In einem waagerecht liegenden 1 l-Rundkolben erhitzt man 20 ml Wein mit 2 ml konz. Schwefelsäure, bis der Alkohol verdampft ist, läßt durch einen gebogenen Tropftrichter 5 ml konz. Salpetersäure hinzufließen und kocht weiter, wobei man die entstehenden Dämpfe durch einen Kühler hindurch absaugt und kondensiert. Sobald der Kolbeninhalt beginnt braun zu werden, gibt man tropfenweise Salpetersäure nach, bis er schließlich auch beim Auftreten von Schwefelsäurenebeln farblos bleibt. Zum Vertreiben von nitrosen Gasen verdünnt man zweimal mit je 15 ml Wasser und kocht bis zum Rauchen ein. Man verdünnt wieder mit 15 ml Wasser, neutralisiert gegen Lackmus und vermischt mit 20 ml einer Puffer- und Tarnlösung, welche im Liter 20 g Kaliumcyanid, 10 g Citronensäure und 500 ml konz. Ammoniak enthält und von welcher kurz vor Gebrauch 15 ml mit 0,3 g Hydroxylammoniumchlorid versetzt, mit 6 n Salzsäure auf p_H 9,5 gebracht und durch Schütteln mit Dithizon-Chloroformlösung (3 mg in 100 ml) bleifrei gemacht wurden. Die Mischung von Analysen- und Tarnlösung extrahiert man zweimal mit je 10 ml einer Lösung von 30 mg Dithizon in 1 l Chloroform, trennt

[1] DIN 5033, Blatt 4.

[2] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 550—561 (1956). Lab. canton. Chimie, Genf (Schweiz).

[3] Chim. analytique **39**, 104—105 (1957). Station Agronomique et Oenologique, Bordeaux (Frankreich).

die organische Phase ab und entzieht ihr das aus dem Wein stammende Blei durch Schütteln mit 20 ml einer Salzsäure vom p_H 2,5. 10 ml dieses salzsauren Extraktes neutralisiert man mit 0,5 ml Ammoniak, fügt 5 ml Ammoniumacetat-Cyanidlösung nach JAULMES[1], 1 ml Tetrachlorkohlenstoff und 2 ml wäßrige Dithizonlösung[1] hinzu und schüttelt, verwirft die wäßrige Schicht, wäscht die organische mit 5 ml Wasser und zweimal mit 1 : 50 verdünnter Ammoniumacetat-Cyanidlösung, fügt 2 Tropfen verdünnte Salzsäure dazu und vergleicht die nun wieder grün gewordene organische Phase mit auf gleiche Weise gewonnenen Eichlösungen mit 0—5 μg Blei.

F. NEUMANN

Über die Anwendung der chromometrischen Methode auf die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Essig und einigen schwach alkoholhaltigen Lebensmitteln berichtet C. RICHARD[2]. Man destilliert aus einem 500 ml-Kolben aus 200 ml neutralisiertem Essig während 20—30 min 20 ml Destillat ab. In einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben gibt man 10 ml dest. Wasser, 10 ml Dichromatreagens [4,9 g $K_2Cr_2O_7$ mit Salpetersäure (D 1,38) auf 1000 ml auffüllen] und 0,1—1,0 ml Destillat. Man läßt 30 min bei Zimmertemperatur einwirken. Der Überschuß an Reagens wird jodometrisch zurücktitriert, indem man den Inhalt des kleinen Kolbens in einen 300 ml-Kolben überführt, in dem 1 g KJ in 100 ml dest. Wasser aufgelöst worden sind, spült mit 30 ml Wasser nach und titriert dann mit 0,1 n Thiosulfatlösung (Verbrauch n ml). Der Oxydationswert des Chromat-Salpetersäure-Reagenses wird ebenfalls ermittelt (= N ml Thiosulfatlösung). Die Menge an Alkohol in g/l berechnet sich zu 0,115 (N — n) D. D sind die ml des angewendeten Destillats. Die Methode kann zur Erkennung von Verfälschungen herangezogen werden, da die aus Essenzen hergestellten Essige keinen Alkohol enthalten. Sie ist auch anwendbar auf die Bestimmung des Alkohols in bestimmten Lebensmitteln.

L. ACKER

Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung von Glycerin und Butylenglykol in Wein wurde von H. REBELEIN[3] entwickelt, das mit geringstem Materialaufwand beide Substanzen nacheinander innerhalb 1 Std zu bestimmen gestattet. Die durch die Entzuckerung auftretenden Glycerinverluste werden durch Korrekturverfahren (Tabellen im Original!) berücksichtigt. — *Verfahren.* In einem 100 ml-Zylinder (Gummistopfen!) werden 5 g Bariumhydroxyd (Merck, nicht gepulvert!) und 2 Teelöffel Seesand mit 10 ml Wein (Weine oder Moste mit mehr als 140 g/l Zucker sind 1:1 zu verdünnen!) 30 sec lang geschüttelt und schließlich 5 min unter öfterem Schütteln stehengelassen. Nach Zusatz von 50 ml Aceton wird erneut geschüttelt und 5 min bei 45° C in einem Wasserbad gehalten. Nach jeder Minute wird 5 sec geschüttelt und schließlich das Reaktionsgemisch warm über einen G-4-Filtertrichter (Fassungsvermögen 70—80 ml) in ein Gemisch aus 40 ml Wasser, 5 ml n-NaOH-Lösung (Schliffkolben in einem Wittschen Topf) filtriert und 3mal mit je 10 ml Aceton nachgewaschen. Schließlich dampft man etwa 100 ml Flüssigkeit ab, nämlich das Aceton und etwa 20 ml Wasser, versetzt den Rückstand mit 5 ml n Schwefelsäure, füllt im Meßkölbchen auf 50 ml auf und filtriert durch ein gehärtetes Filter (Sch. & Sch. Filter Nr. 1573, ⌀ 9 cm). *Glycerinbestimmung.* 5 ml Filtrat werden auf 100 ml aufgefüllt und davon 20 ml in einem 50 ml-Zylinder (Schliff) mit 10 ml 0,05 m Perjodsäurelösung (10,696 g $NaJO_4$ + 50 ml n Schwefelsäure im Liter) 5 min oxydiert. Dann gibt man nacheinander 10 ml n Lauge und 10 ml 0,2%ige wäßrige Phloroglucinlösung zu und mißt die Extinktion (Filter S53, ELKO II). Der Glyceringehalt wird aus einer Tabelle

[1] JAULMES, P.: Analyse des Vins, 2. Aufl., S. 160—167, Montpellier 1951.

[2] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 8—15 (1957). Inst. Pasteur, Saigon (Indo-China).

[3] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 296—311 (1957). Staatl. Chem. Unters.-Anst., Würzburg.

abgelesen. — *Butylenglykolbestimmung.* 5 ml Filtrat werden in einem 25 ml-Zylinder (Schliff) mit 5 ml 27%iger Natriumacetatlösung (270 g wasserfreies Salz im Liter) und 10 ml 0,05 m Perjodsäurelösung geschüttelt. Nach 2 min langer Reaktion gibt man 5 ml 2%ige Nitroprussidnatriumlösung (nicht älter als 8—10 Tage) und 5 ml 10%ige Piperidinlösung zu und mißt sofort die Extinktion im ELKO II. Der Butylenglykolgehalt wird aus Tabellen abgelesen. J. Koch

Zur Trennung und Identifizierung der höheren Alkohole in Weindestillaten benutzen A. Frey und D. Wegener[1] nach Oxydation der Alkohole mit Chromsäure zu den entsprechenden Säuren die Kreis-Chromatographie[2]. — *Methode.* 100 ml Destillat werden mit 20 ml 0,5 n NaOH-Lösung durch 1 Std Sieden am Rückflußkühler verseift; anschließend werden 90 ml abdestilliert. Nach Zusatz von 25 ml Wasser werden weitere 25 ml abdestilliert. Das Destillat wird mit NaCl gesättigt und mit gesättigter NaCl-Lösung auf die Dichte 1,10 eingestellt. Durch Ausschütteln mit 40, 30, 20 und 10 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert man die höheren Alkohole. Die vereinigten CCl_4-Schichten werden 3mal mit gesätt. NaCl-Lösung und 2mal mit gesätt. Na_2SO_4-Lösung gewaschen. Zur Entfernung von Aldehyden, die in den Destillaten vorkommen können und bei der späteren Oxydation Alkohole vortäuschen, wird die Verseifung am besten bei Anwesenheit von 0,5 bis 1,0 g m-Phenylendiaminhydrochlorid durchgeführt. Zur Oxydation des CCl_4-Extraktes wird ein Chromsäuregemisch benutzt (100 g Kaliumdichromat und 100 ml konz. H_2SO_4 in 900 ml Wasser gelöst). Man hält 8 Std unter Rückflußkühlung im Sieden, gibt 100 ml Wasser zu und destilliert bis auf 50 ml ab. Dann gibt man zum Rückstand 50 ml Wasser und destilliert bis auf 35—50 ml Rückstand ab. Durch Titration mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein wird die Menge der entstandenen Fettsäuren bestimmt (Blindversuch!). Das titrierte Destillat wird zur Isolierung der Fettsäuren mit H_2SO_4 angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, um schließlich nach der früher[2] beschriebenen Methode chromatographiert zu werden. — Auf diese Weise werden, nach fallender Konzentration geordnet, nachgewiesen: Valerian-, Essig- u. Buttersäure entsprechend Amyl-, Äthyl- und Butylalkohol. J. Koch

Spektophotometrische Bestimmung von Harnstoff in Whisky. Im Rahmen der Untersuchungen von Whisky auf zugesetzte Stoffe[3] geben M. J. Pro, R. A. Nelson und A. P. Mathers[4] eine spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Harnstoff an. — *Methode.* 10 ml Whisky und 10 ml Standard-Whisky (der 10 ppm Harnstoff enthält) werden auf dem Dampfbad nebeneinander in 25 ml-Bechergläsern auf 3 ml eingeengt. Man bringt beide Proben in je ein 15 ml-Zentrifugierröhrchen, verdünnt mit 10 ml Wasser, zentrifugiert 15 min bei 1500—2000 U/min und verrührt je 5 ml der überstehenden Lösung in einem anderen Zentrifugierröhrchen mit 6 ml Xanthydrolreagens (1 g Xanthydrol, gelöst in 100 ml Eisessig und vermischt mit 20 ml wasserfreiem Methanol). Nach 10 min langem Stehen mischt man erneut, reibt die Glaswände 5 min mit dem Glasstab und läßt das Reaktionsgemisch insgesamt $3^1/_2$ Std stehen. Nun wird abzentrifugiert (1500 U/min) und der Niederschlag in einem Gooch-Tiegel gesammelt. Durch den Tiegel sollen etwa 3 Tropfen Wasser in der Sekunde fallen. Zentrifugenröhrchen, Tiegel und Niederschlag werden

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 98—104 (1957). Inst. f. landwirtschaftl. Technol. Weihenstephan.

[2] Siehe frühere Mitt. A. Frey und D. Wegener: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **104**, 127 (1956); vgl. diese Z. **155**, 386 (1957).

[3] Pro, M. J., u. Mitarb.: vgl. diese Z. **157**, 285, 286 (1957); dort weitere Literatur.

[4] J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 309—315 (1957). Alcohol and Tobacco Tax Division Lab., Washington 25, D.C. (USA).

mit zusammen 9 mal 2 ml-Portionen Wasser und anschließend mit vier 2 ml-Portionen Methanol, das je Liter 50 mg Dixanthylcarbamid enthält, gewaschen. Das Waschen wird bis zum Verschwinden jeder Spur Gelbfärbung in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat fortgesetzt. Nun gibt man in den Gooch-Tiegel 2 ml Schwefelsäure (1 : 1), läßt einige Minuten stehen und saugt dann ab. Wenn auf diese Weise insgesamt 9 ml Schwefelsäure aufgenommen und durch den Tiegel in einem darunter stehenden Zentrifugierröhrchen aufgefangen worden sind, wird dieses bis zur 10 ml-Marke mit Schwefelsäure (1 : 1) aufgefüllt. Man zentrifugiert 10 min und photometriert bei 430 mμ. — *Berechnung.* ppm Harnstoff = $(E_{Probe}/E_{Standard}) \cdot$ Konz.$_{Standard}$ (E = Extinktion). J. Koch

Die Bestimmung von Mineralstoffen und beigemischtem Calciumcarbonat in Mehlen wird von Y. Pomeranz[1] nach Kationenaustausch maßanalytisch durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Zur Bestimmung der Mineralstoffe werden je nach dem zu erwartenden Gehalt an mineralischen Bestandteilen 2—10 g der Mehlprobe bei 550°C langsam (über Nacht) verascht. Die Asche wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit 1—2 ml Salzsäure eingedampft, der Eindampfrückstand in heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert, anschließend abgekühlt und im 50 ml-Meßkolben zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (20 ml) der erhaltenen Stammlösung (sie soll weniger als 0,25n salzsauer sein) wird auf eine vorbereitete Säule gebracht [Länge etwa 40—50 cm, ⌀ 10 mm, bis zu einer Höhe von 10 cm mit Amberlite IR-120 (H-Form) bepackt] und mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 ml/min in üblicher Weise entwickelt. (Das Harz wird vorher mit 25 ml 5m Salpetersäure behandelt und anschließend mit etwa 100—150 ml Wasser säurefrei gewaschen.) Mit Wasser wird nachgewaschen (15 ml/min). Man bestimmt den Säuregehalt des Eluats durch Titration mit eingestellter Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator (es werden die ausgetauschten H-Ionen titriert). In gleicher Weise wird der Säuregehalt der Stammlösung ermittelt. Der Unterschied entspricht dem Gehalt der Probe an mineralischen Bestandteilen[2]. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve werden Mehle mit bekanntem Aschegehalt in der beschriebenen Weise analysiert. Enthält die Probe beigemischtes Calciumcarbonat, so muß die Eichkurve entsprechend korrigiert werden. Man löst das Calcium mit 25 ml 5m Salpetersäure vom Harz, wäscht mit 100—150 ml Wasser nach (Durchlaufgeschwindigkeit jeweils 1—2 ml/min), stellt das Eluat durch Zugabe von 50%iger Natronlauge auf p_H 12 ein, gibt einige Tropfen einer gesättigten wäßrigen Murexidlösung zu und bestimmt den Calciumgehalt des Eluats durch Titration mit 0,018 m ÄDTA-Lösung. Die Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. K. Machner

Der Peroxyd-Test bei der statischen und dynamischen Fettanalyse. K. Täufel[3] weist darauf hin, daß der Peroxydzahl nur der Charakter einer konventionellen Kennzahl zukommt und es daher abwegig ist, durch übertrieben verfeinerte und komplizierte Versuchsanordnungen einen „stöchiometrisch richtigen" Versuchswert anzustreben. Es genügt ein empirischer Vergleichswert, der aber gut reproduzierbar sein muß. Der Verf. empfiehlt, die colorimetrische Arbeitsweise des für die „dynamische" Analyse angegebenen Filtrierpapier-Testes[4] auch im statisch-

[1] Chemist-Analyst **46**, 2—3 (1957). Food Testing Lab., Haifa (Israel).

[2] Pomeranz, Y., und C. Lindner: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 239 (1954); vgl. diese Z. **145**, 137 (1955).

[3] Fette u. Seifen **59**, 87—90 (1957). Humboldt-Univ. Berlin und Inst. Ernähr.-forsch. Potsdam-Rehbrücke.

[4] Täufel, K., und R. Vogel: Fette u. Seifen **57**, 393 (1955); vgl. diese Z. **150**, 398 (1956).

aktuellen Versuch zu verwenden. — *Ausführung.* a) *Nachweisreagens.* Man löst 5 g Eisen(II)-sulfat ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) in 50 ml einer 10%igen wäßrigen Lösung von Ammoniumrhodanid, die 0,5 ml konz. Schwefelsäure enthält. Die auftretende rote Färbung beseitigt man durch Zugabe von 0,7 g Eisenpulver. Man verschließt die Flasche mit einem Bunsenventil. Die erhaltene Lösung (Stammlösung) ist in brauner Flasche gut haltbar. 2,5 ml der Stammlösung werden unmittelbar vor Gebrauch entnommen und rasch in ein Gemisch aus 12,5 ml frisch destilliertem (entlüftetem) Wasser und 12,5 ml Aceton (Kp 56,0—56,5°C) filtriert. Diese Lösung ist farblos. — b) *Vergleichslösung.* Um die bei den Versuchen erhaltenen Farbtiefen auf die entsprechenden Peroxydzahlen umzurechnen (POZ = ml 0,002 n $Na_2S_2O_3$/1 g Fett), wird aus Kobaltnitratlösungen eine Farbreihe hergestellt. In 50 ml-Meßkolben werden geeignete Volumina (1—20 ml) einer 30%igen wäßrigen Lösung von Kobaltnitrat [300 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$/l] mit einem Gemisch aus Methanol-Wasser (5 : 1), das in 100 ml 10 ml konz. Salzsäure enthält, zur Marke aufgefüllt. Die erzielten Farbtiefen werden auf die Peroxydzahl von Fetten an Hand einer der üblichen Bestimmungsmethoden (z. B. nach B. D. Sully) geeicht. Es ist zweckmäßig, eine geeichte Verdünnungsreihe in zugeschmolzenen Reagensgläsern gleicher Art, wie man sie bei der Bestimmung der Peroxydzahl verwendet, bereitzuhalten. — *Bestimmung.* Man löst 1—2 Tropfen (25—50 mg) Öl in 10 ml Aceton, fügt 0,2 ml des frisch bereiteten Nachweisreagenses hinzu, schüttelt gut durch und vergleicht nach 5 min mit der geeichten Farbreihe. Der Schnelltest ist an der verdünnten Lösung von Wasserstoffperoxyd, dessen Gehalt permanganometrisch sowie jodometrisch bestimmt worden ist, überprüft worden. Die Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. K. Machner

Über den Nachweis von Rüböl in Olivenöl und die quantitative Papierchromatographie des Rüböls berichten H. P. Kaufmann, Th. Lüssling und A. Karabatur[1]. An Hand der Untersuchungsergebnisse verschiedener Öle mit wechselndem Rüböl-zusatz zeigen Verff., daß ein einwandfreier Nachweis von 10% Rüböl in Speiseölen mittels der selektiven Oxydationsmethode von H. P. Kaufmann und H. Fiedler[2] möglich ist. Eine genaue verbesserte Arbeitsvorschrift wird angegeben. Das Verfahren ist zuverlässiger als die von H. Hadorn und R. Jungkunz[3] vorgeschlagene Bestimmung mit Hilfe der Erucasäurezahl. — Mit Hilfe der von H. P. Kaufmann und W. Nitsch[4] entwickelten papierchromatographischen Methode zur Trennung von Fettsäuren, die auch H. Hadorn und K. W. Biefer[5] anwenden, läßt sich das Rüböl empfindlicher nachweisen. Der Nachweis von 5% Rüböl in Olivenöl ist aber nicht mehr sicher, wenn das Rüböl verhältnismäßig wenig Erucasäure enthält. Eine weitere beträchtliche Steigerung der Nachweisempfindlichkeit (auf 1% Rüböl in Olivenöl) läßt sich aber erreichen, indem man die Erucasäure durch Säulenchromatographie anreichert (andere Anreicherungsverfahren sind weniger geeignet). Zur Herstellung der Säule versetzt man Silicagel (bei 150°C getrocknet) in kleinen Anteilen mit Nitromethan, so daß die Masse eben noch trocken und pulverig erscheint, schlämmt mit der mobilen Phase [Petroläther oder Hexan, mit Nitromethan (30—40%) gesättigt] in das Rohr ein und bringt mit der mobilen Phase ins Gleichgewicht. Für

[1] Fette u. Seifen **58**, 985—991 (1956). Dtsch. Inst. Fettforsch. u. Univ. Münster.

[2] Fette u. Seifen **45**, 465 (1938); vgl. diese Z. **118**, 181 (1939/40).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **44**, 453 (1953); vgl. diese Z. **145**, 126 (1955).

[4] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); **57**, 473 (1955); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955); **150**, 319 (1956).

[5] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 75 (1956); vgl. diese Z. **156**, 370 (1957).

40 mg Fettsäuren genügt eine Säule von 30 cm Länge und 8—12 mm $\varnothing$. Man bringt eine Lösung von 40 mg Fettsäuregemisch in 1,5 ml der mobilen Phase auf die Säule, läßt mit weiteren 2 mal 0,5 ml der mobilen Phase einsickern und eluiert dann mit der mobilen Phase (Tropfgeschwindigkeit 1 Tr. sec). Die ersten 3 Fraktionen (20, 5 und 5 ml) enthalten die gesamte Erucasäure. Man dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit 1 bis 3 Tr. Benzol oder Toluol auf. Davon tropft man kleine Mengen (bis 0,03 ml) auf das mit Undecan imprägnierte Papier auf und chromatographiert aufsteigend mit 95%iger, mit Undecan gesättigter Essigsäure, wobei man reine Erucasäure als Vergleich mitlaufen läßt. Die Anfärbung wird als Kontrastfärbung mit Kupfersulfat-Kaliumcyanoferrat(II) durchgeführt[1]. Durch Ausschneiden der die Kupferseifen enthaltenden Flecke und anschließende polarographische Messung des Kupfers ist auch die quantitative Bestimmung möglich. H. R. Petri

Nachweis der Raffination von Schweineschmalz. H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert[2] entwickeln eine UV-spektroskopische Methode zum Nachweis der *Bleicherde-Raffination von Schweineschmalz*, die auf der Erfassung der bei dieser im Gebiet von 268 mμ entstehenden Trienstruktur beruht. In einer vorläufigen Mitteilung[3] berichteten Verff., daß der Quotient (R) der Absorption bei 232 mμ und 268 mμ bei Bleicherde-Raffination erniedrigt ist und dadurch zur Unterscheidung von einwandfreiem und mit Bleicherde raffiniertem Schmalz geeignet erscheine. — Bei der Untersuchung zahlreicher weiterer Proben gesicherter Provenienz zeigte sich jedoch, daß dieser Quotient wegen der Möglichkeit einer Erniedrigung durch lange Erhitzung des Schmalzes keine absolute Beweiskraft hat. Eine Entscheidung auf Bleicherde-Raffination läßt sich aber auf Grund der deutlichen Trienstruktur im Gebiet von 268 mμ treffen. Diese Trienstruktur kann im allgemeinen bei Aufzeichnung der logarithmischen Extinktionskurve sofort erkannt werden. Die tatsächliche Entscheidung wird jedoch zur Vermeidung von Zweifeln durch Berechnung getroffen. Man verwendet dazu die auf 1 g 100 ml und 1 cm Schichtdicke korrigierten Extinktionswerte ($E^{1\%}_{1\,cm}$) bei 264, 268 und 272 mμ. Man bildet das arithmetische Mittel der Werte bei 264 und 272 mμ, subtrahiert diese Zahl von dem Wert bei 268 mμ, multipliziert die Differenz mit 100 und erhält dann den sogenannten T-Wert (also $T = 100 \times (E_{268} - [E_{264} + E_{272}])/2$, der als ein gewisses Maß für die Menge des anwesenden Triens angesehen werden kann (unbehandeltes Schmalz $T < 1$, raffiniertes T meist weit über 1). Da der T-Wert, vor allem in den meist vorliegenden Gemischen von raffiniertem und gutem Schmalz, linear von $E^{1\%}_{1\,cm}$ 268 mμ abhängig ist und mit diesem Wert ansteigt, korrigiert man auf die Extinktion bei 268 mμ durch Bildung des Quotienten $Q = T$-Wert/$E^{1\%}_{1\,cm}$ (268 mμ) (Q-Wert). Dieser Q-Wert sagt aus, ob wirklich eine Trienstruktur, also mit Bleicherde behandeltes Schmalz vorliegt. Er liegt bei unbehandeltem Schmalz bei etwa 3—4, bei Raffinat bei 7—10 oder noch höher und bei Gemischen mit nur geringen Mengen Raffinat zwischen 4 und 7. In diesem Übergangsgebiet ist das Vorhandensein von Raffinaten nicht eindeutig bewiesen. Das gleiche gilt, wenn trotz des hohen Q-Wertes der T-Wert unter 1,0 liegt, da es sich hierbei um ein Gebiet höherer Fehlergrenzen handelt. Bei einem T-Wert höher als 1,0 und einem Q-Wert über 7,0 gilt der Zusatz von mit Bleicherde behandeltem Schmalz als erwiesen. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt je nach der Art des verwendeten Schmalzes nach den bisherigen Erfahrun-

[1] Vgl. diese Z. **146**, 115 (1955); **150**, 319 (1956).

[2] Fette u. Seifen **58**, 1046—1057 (1956). Inst. f. Fettforschung, Münster Westf.

[3] Kaufmann, H. P., J. G. Thieme und F. Volbert: Fette u. Seifen **58**, 505 (1956); vgl. diese Z. **156**, 369 (1957).

gen bei einem Raffinatzusatz von 10—20%. Zuverlässige Angaben über den Prozentsatz des Raffinats in Verschnitten können nicht gemacht werden. Durch Autoxydation, ebenso wie durch längeres Erhitzen, wird die Trienstruktur zum Verschwinden gebracht. — *Arbeitsvorschrift*[1]: Etwa 0,2 g Substanz aus dem Innern der Schmalzprobe werden in einem 25 ml-Meßkolben genau abgewogen, mit optisch reinem Hexan gelöst und zur Marke aufgefüllt. In der Regel sind 0,2 g Schmalz zur Erlangung einer Extinktion (abgelesene) von 0,2 ausreichend. (Diese soll nicht unter 0,2 liegen, da sonst die Meßfehler zu groß werden.) Das zur Lösung verwendete Hexan muß vorher gereinigt werden, da das handelsübliche infolge seines Gehalts an Aromaten nicht direkt zu verwenden ist. Zur Reinigung wird käufliches Hexan zuerst fraktioniert (von 1 l: Vorlauf etwa 100—200 ml, Rückstand 200 ml, die nicht verwendet werden können.) und dann durch eine dicht gepackte Säule von Silicagel (Länge 120 cm, ⌀ 4,5 cm) gegeben, wobei der Durchlauf in Partien von 50—100 ml auf Durchlässigkeit bei 220, 230 und 255 mμ kontrolliert wird. Die Ausbeute an optisch reinem Hexan beträgt häufig nicht mehr als $^1/_3$. Die Untersuchung obiger Lösung wird in einer 1,0 cm- oder 0,5 cm-Küvette vorgenommen, die ebenso wie der verwendete Kolben optisch rein sein muß, da selbst Spuren von Verunreinigungen die Untersuchung beeinflussen können. Die Küvetten werden daher nach jeder Reinigung im Blindversuch mit optisch reinem Hexan geprüft. Bei sehr hohen Extinktionen muß die Lösung verdünnt werden (1 : 5 oder 1 : 10). Die Messung erfolgt mit einem Spektralphotometer M 4 Q II (Zeiss, Oberkochen) oder einem anderen guten UV-Spektrophotometer. Dabei empfiehlt es sich im allgemeinen, die gesamte Absorptionskurve im Gebiet von 220—300 mμ durchzumessen und zwar zwischen 220 und 236 mμ (Diengebiet) und zwischen 258 und 280 mμ (Triengebiet) in Abständen von 2 mμ, in den übrigen Teilen der Absorptionskurve in Abständen von 5 mμ. Wichtig sind die Werte bei 232, 264, 268 und 272 mμ. Die Werte werden auf $E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ nach $E^{1\,\%}_{1\,\mathrm{cm}}$ = (E abgelesen)/c · d (c = Einwaage in g/100 ml, d = Schichtdicke in cm) umgerechnet und T- und Q-Wert wie angegeben berechnet. Zur Darstellung der Absorptionskurve wird der Logarithmus der Extinktion als Ordinate, die Wellenlänge als Abszisse benutzt. H. R. Petri

J. Wurziger[2] *empfiehlt zum Nachweis von raffiniertem Schmalz und raffiniertem „white grease“* die Neutralrot-Fluorescenzprobe, die Anilin-Jodzahlmethode sowie die Bestimmung des Cholesteringehaltes. Die Neutralrotprobe[3] wird ausgeführt, indem man die haselnußgroße Schmalzprobe mit einer wäßrigen Lösung von Neutralrot auf der Porzellantüpfelplatte verreibt, einige Minuten einwirken läßt, die überschüssige Lösung abgießt und die entstandene Umfärbung des Fettes bei Tageslicht und in filtriertem UV-Licht betrachtet. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, sollen die Versuchsbedingungen möglichst gleichgehalten werden [1 g Schmalz, 0,3 ml *frisch bereitete*, wäßrige Neutralrotlösung (1 : 10000); 3 min Reaktionszeit]. Frisches einwandfreies Schmalz zeigt im Tageslicht gelbe bis gelbgrüne, im UV-Licht gelbe Färbung. Bei ranzigem Schmalz treten Verfärbungen nach Rot bis Rotviolett ein. Bei Schmalzraffinaten, die intensiv mit aktivierten Bleicherden behandelt worden sind, ergibt sich, abgesehen von der p_H-bedingten Neutralrotfarbreaktion, ein weißlicher, bei raffinierten tierischen Abfallfetten sogar ein kreidigweißer Grundton, der allerdings mehr oder minder von der Reaktionsfärbung verdeckt sein kann. Um das Erkennen des kreidigen Grundtons zu erleichtern, wird empfohlen, die Proben zur Neutralisation der niedrigmolekularen Fett-

[1] Siehe auch H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert: Fette u. Seifen **58**, 995 (1956).

[2] Fette u. Seifen **59**, 90—93 (1957). Bremen.

[3] Schönberg, F.: Z. Fleisch- und Milchhyg. **53**, 61 (1942/43).

säuren mit wenig Ammoniak zu verreiben (hierzu reicht meist 1 Tropfen 0,1%ige Ammoniaklösung). Der kreidige Grundton ist für Schmalzraffinate charakteristisch. Da die Neutralrot-Fluorescenzprobe es nicht immer ermöglicht, Raffinate, die aus handelsüblichem frischen Schmalz hergestellt worden sind, von raffiniertem Abfallfett zu unterscheiden und auch geringfügige Zusätze derartiger Abfallraffinate zum unraffinierten Schweineschmalz häufig nicht zu erkennen sind (zumindest nicht ohne Vergleichsproben), darf die kreidige Neutralrotfluorescenz nur als Vorprobe und Beurteilungsergänzung aufgefaßt werden und kann nur im Zusammenhang mit anderen Untersuchungsmethoden Beweiskraft erlangen. Mit der Anilinpunkt-Jodzahl (AJZ.)-Methode[1] ist es möglich, raffinierte technische Abfallfette nachzuweisen, wenn man berücksichtigt, daß der Anilintrübungspunkt durch Wasser und Glycerin erhöht und durch freie Fettsäuren und sonstige Ranziditätsprodukte erniedrigt wird. Durch entsprechende Korrekturfaktoren erhält man: AJZ = 3,12 (Anilinpunkt + 0,32 × Säurezahl + 0,06 × Lea-Zahl) + Jodzahl. Bei raffinierten technischen Abfallfetten liegt der AJZ-Wert immer beträchtlich unter 162 und dabei nur selten über 158. — Da Schmalz guter Provenienz meist nicht über 0,10% Cholesterin enthält, können auch die nach P. C. DEN HERDER[2] ermittelten Cholesteringehalte zum Nachweis raffinierter technischer Fette erfolgreich herangezogen werden, sofern der Cholesteringehalt nicht durch ausgiebige Bleicherdebehandlung vermindert worden ist. Der Beweiswert der beschriebenen Methoden wird an Hand einer Anzahl einwandfreier und verdächtiger Proben erbracht. K. MACHNER

Über eine vereinfachte Methode zur Bestimmung von Wasser, Fett und Stärke in Margarine berichtet G. LINDSTEDT[3]. Die *Wasser- und Fettbestimmung* wird mit geringen Änderungen nach dem von H. WACHSMUTH[4] angegebenen *Verfahren* durchgeführt. 1 g Margarine wird in einem Zentrifugenglas von 30—40 ml Volumen mit einem Glasstab auf der Innenseite des Glases zu einer dünnen Schicht verteilt. Man trocknet dann im Vakuumexsiccator, aus dem man das Glas zeitweise herausnimmt und die dünne Margarineschicht mit dem Glasstab umrührt. Man wägt das erste Mal nach 24 Std, das zweite Mal nach etwa 40 Std, wobei meist schon Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Gewichtsverlust des Glases entspricht dem Wassergehalt. Dann löst man aus dem Rückstand das Fett in Äther, zentrifugiert, gießt die Ätherlösung ab und wiederholt diese Behandlung noch zweimal. Der verbliebene Rückstand wird nach kurzem Trocknen wieder gewogen. Der neue Gewichtsverlust entspricht dem Fettgehalt. Zur Kontrolle kann man den Fettgehalt auch durch Eindampfen der Ätherauszüge und Wägen des Rückstandes bestimmen. – *Zur Stärkebestimmung* wird der ätherunlösliche Rückstand mit 3 ml verdünnter Perchlorsäure (70—72%ige Säure + Wasser 1:1) versetzt. Mit einem Glasstab wird der Niederschlag an der Wand des Glases zerrieben. Nach höchstens 15 min ist die Stärke in Lösung gegangen. Man verdünnt mit 25 ml Wasser, filtriert die erhaltene Lösung durch Papier (Munktell 1 F oder Whatman Nr. 1) in einen 100 ml-Meßkolben, wäscht Zentrifugenglas und Filter mit Wasser bis zum Verschwinden der Jod-Stärkereaktion und füllt den Kolben schließlich mit Wasser zur Marke auf. (Man kann die Lösung auch ohne Filtration auf 100 ml verdünnen und anschließend zentrifugieren.) Ein aliquoter Teil (5 ml) der wäßrigen Stärkelösung wird in einer Küvette mit 1 ml 0,005 n Jod-Jodkaliumlösung versetzt. Die Messung der Extinktion erfolgt unmittelbar danach bei 680—700 mμ. Die Temperatur der Lösung soll

[1] F. T. VAN VOORST: Chem. Weekbl. **47**, 333 (1951).

[2] Siehe I. J. B. ROOS: Fette u. Seifen **58**, 118 (1956); vgl. diese Z. **154**, 67 (1957).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] **47**, 506—511 (1956). Staatl. Inst. f. Volksgesundheit, Tomteboda (Schweden).

[4] J. Pharmac. Belgique **2**, 172 (1947).

innerhalb 20—24° C liegen. Blindprobe ist ein Gemisch aus 5 ml Wasser und 1 ml der Jod/Jodkaliumlösung. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Die Methode gibt mit dem üblichen älteren Verfahren sehr befriedigend übereinstimmende Werte.

K. Machner

Zum Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett haben H. Hadorn und H. Suter[1] zahlreiche Modellmischungen genau bekannter Zusammensetzung nach den in der Literatur angegebenen Methoden analysiert und die Berechnungsgrundlagen der einzelnen Methoden eingehend nachgeprüft. Es wird festgestellt, daß die Berechnung des Butterfettgehaltes aus Reichert-Meissl-Zahl (RMZ) und Verseifungszahl nach J. Kuhlmann und J. Grossfeld wissenschaftlich nicht gut fundiert ist. Als mittlere RMZ wird für reines Butterfett der Wert 27 angenommen, während die meisten Butterfette bedeutend höhere RM-Zahlen aufweisen. Andererseits wird für Kokosfett eine zu große empirische Korrektur eingesetzt. Eine für alle Mischungen gültige Formel für die Berechnung des Butterfettes aus RMZ und Verseifungszahl ließ sich nicht ableiten. Eine ebenfalls von J. Kuhlmann und J. Grossfeld abgeleitete Berechnung des Butterfettgehaltes aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl liefert bei Butterfett-Kokosfettmischungen etwas zu niedrige Ergebnisse, was auf die systematisch zu niedrig ausfallende Buttersäurezahl derartiger Mischungen zurückzuführen ist. Die allgemein als zuverlässig geltende Berechnung des Butterfettes aus Buttersäurezahl und Restzahl nach J. Grossfeld liefert bei Fettmischungen, welche kein oder nur wenig Kokosfett enthalten, richtige Werte. Bei Mischungen mit viel Kokosfett (über 30%) und 20—40% Butterfett werden dagegen systematisch zu niedrige Butterfettgehalte gefunden. Verff. haben zur Berechnung des Butterfettgehaltes aus Halbmikrobuttersäurezahl (HBsZ) und Restzahl (RZ) eine empirische Formel abgeleitet, die gut mit den tatsächlichen Verhältnissen übereinstimmende Werte liefert: % Butterfett = 5 · HBsZ — (RZ — 0,75 HBsZ) · f; (f ist ein empirischer Faktor, der vom scheinbaren Butterfett abhängt und aus Tab. 1 zu entnehmen ist. Die Berechnung des Butterfettgehaltes aus HBsZ und RZ darf als die zuverlässigste Methode gelten. Verff. stellen schließlich fest, daß auch das recht umständliche Verfahren der A- und B-Zahlbestimmung nicht durchwegs zufriedenstellende Resultate liefert.

Tabelle 1

Butterfettgehalt unkorrigiert, HBsZ · 5 %	Faktor f	Butterfettgehalt unkorrigiert, HBsZ · 5 %	Faktor f
0—10	0,09	26—29	0,04
10—13	0,08	30—33	0,03
14—17	0,07	34—37	0,02
18—21	0,06	38—40	0,01
22—25	0,05	über 40	0

K. Machner

Die Isolierung von Phosphatiden aus Butterserum beschreibt J. Koops[2]. Das Butterserum ist für die Isolierung von Milchphosphatiden am besten geeignet, da etwa 2 g in 160 ml Serum enthalten sind. Das Serum gewinnt man durch Zentrifugieren der geschmolzenen Butter, Stehenlassen über Nacht bei 2—4° C, Aufwärmen des Serums auf 40° C und erneutes Zentrifugieren. Zur Isolierung der

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] **47**, 512—535 (1956). Lab. VSK. Basel (Schweiz).

[2] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **11**, 43—52 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Nederl. Inst. v. Zuivelonderzock, Ede (Holland).

Phosphatide werden zwei Methoden angegeben. Bei der ersten Methode wird in Anlehnung an Verfahren anderer Autoren eine Röse-Gottlieb-Extraktion des Serums mit Äther-Petroläther aus ammoniakalischer Lösung angewendet. Die Phosphatide werden nach Einengen des Extrakts mit Aceton ausgefällt. Durch dreimaliges Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Aceton werden sie gereinigt. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß die Phosphatide nicht rein sind, außerdem liefert das Verfahren nur etwa 40% der Gesamtphosphatide. Beim zweiten Verfahren wird folgendermaßen vorgegangen: Das Serum wird tropfenweise zum 6fachen Volumen einer Mischung aus 96%igem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff (4:1) bei 28° C gegeben. Nach 20stündigem Stehen im Dunkeln bei Raumtemperatur wird vom Unlöslichen durch Filtrieren getrennt. Das Filtrat wird im Vakuum auf fast das Ausgangsvolumen des Serums eingeengt und zweimal mit lauwarmem CCl_4 (28° C) behandelt. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingeengt und filtriert, dann werden die Phosphatide mit dem 12fachen Volumen an Aceton bei 24° C gefällt. Das Auflösen und Ausfällen wird viermal wiederholt. Man schüttelt danach die Tetrachlorkohlenstofflösung zwei- oder dreimal mit dem gleichen Volumen an dest. Wasser von 28° C zur Entfernung der in Wasser löslichen Verunreinigungen aus. Die gesammelten Waschwässer werden nochmal mit CCl_4 behandelt. Aus den vereinigten CCl_4-Lösungen werden nach Einengen, Filtrieren und Eindampfen die Phosphatide gewonnen. Auf diese Weise konnten 60—75% der Phosphatide erfaßt werden mit einem P-Gehalt von 3,85% und einem N-Gehalt von 1,80% entsprechend einem P/N-Verhältnis von 1:1,03. Eine Tabelle gibt einen Überblick über das P/N-Verhältnis der Phosphatide von 18 verschiedenen Butterproben.

L. Acker

Über die Analyse von Fetten aus Schokoladeerzeugnissen berichtet F. Th. van Voorst[1]. Er hatte gefunden, daß zwischen dem Anilinpunkt von Fetten (der Entmischungstemperatur des Fett-Anilin-Gemisches) und ihrer Jodzahl einfache Beziehungen bestehen. Trägt man die an reinen Kakaofetten gewonnenen Werte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszisse die Jodzahl und dessen Ordinate der Anilinpunkt ist, dann liegen die für reine Kakaobutter geltenden Werte innerhalb eines engen Bereichs, so daß sich Verfälschungen verhältnismäßig leicht erkennen lassen. — Zur Extraktion des Fettes nach Soxhlet verwendet man Petroläther (Kp 40—60° C). Vom gleichzeitig mitgelösten Lecithin trennt man dadurch ab, daß man den Rückstand mit heißem Aceton aufnimmt und dann filtriert. Nach Abdampfen des Acetons wird bei 100—105° C getrocknet. Um die letzten Reste von Aceton zu vertreiben, wird eine Filtration bei 100—105° C empfohlen. In dem so behandelten Fett wird der *Anilinpunkt* in folgender Weise bestimmt: In ein dickwandiges Reagensglas (60 × 15 mm) wägt man etwa 1 g Fett ein und fügt die vierfache Menge frisch destillierten Anilins zu (der Fettanteil in der Mischung soll sich innerhalb der Grenzen 19,5—20,5% bewegen). Man setzt einen Korkstopfen mit Thermometer und Rührer auf, stellt in ein warmes Wasserbad und rührt bis zur einheitlichen, klaren Mischung. Dann stellt man das Reagensglas in ein Becherglas mit warmem Wasser, dessen Temperatur 1—2° C unter der zu erwartenden Entmischungstemperatur liegt. Die Temperatur, bei welcher die erste Trübung beobachtet wird, stellt die Entmischungstemperatur dar. Sie kann auf 0,1° C genau bestimmt werden. — Die Jodzahl ermittelt der Verf. nach L. W. Winkler[2]. Dann muß noch der Säuregrad zur Korrektur des Anilinpunktes bestimmt werden (Säuregrad = Anzahl ml n Natronlauge/100 g Fett; 1/6 dieses Wertes ist die Korrektur, um die der Anilinpunkt erhöht werden muß). Bei einzelnen Fetten werden fol-

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 170—174 [Holländisch]. Warenprüfamt, Alkmaar.
[2] Z. Untersuch. Nahrungsmitt., Berlin **43**, 201 (1922); vgl. diese Z. **65**, 325 (1924/25).

gende Beziehungen zwischen Anilinpunkt und Jodzahl gefunden: Kakaobutter $A + 0{,}28\,J = 53{,}5 \pm 0{,}2$; gehärt. Kokosfett $A + 2{,}1\,J = 23{,}4 \pm 2{,}9$; Butterfett $A + 0{,}13\,J = 18{,}8 \pm 1{,}4$ (A = Anilinpunkt, J = Jodzahl). L. Acker

Vitamine. *Über die Bestimmung der Vitamine zur Betriebskontrolle in der Molkerei* berichten S. K. Kon und S. Y. Thompson[1]. Zur Extraktion der Fette und damit der fettlöslichen Vitamine werden 100 ml Milch in einem Scheidetrichter mit 15 ml Ammoniak (D 0,88) versetzt; nach 5 min werden einzeln und unter jeweiligem Umschütteln zugegeben 100 ml Alkohol, 80 ml Äther und 30 ml Petroläther (Kp 40 bis 60° C). Nach Abtrennung der organischen Schicht wird ein zweitesmal mit den halben Mengen an Äther und Petroläther extrahiert. Die Lösungsmittelschicht wird zweimal mit 50 ml lauwarmem (30—40° C) Leitungswasser gewaschen und über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet. Dann wird das Lösungsmittel abgedampft. Soll Gesamt-Vitamin A bestimmt werden, schließt sich die Verseifung unmittelbar an, bei getrennter Erfassung von Vitamin A-Alkohol und Estern ist ein chromatographisches Verfahren vorzuschalten. Zur Verseifung werden 2,5 g Fett mit 1,1 ml 60%iger wäßriger Kalilauge und 5 ml Äthanol versetzt, 3—5 min unter Rückfluß gekocht, mit 20 ml dest. Wasser verdünnt und dreimal mit 25, 15 und 15 ml peroxydfreiem Äther ausgeschüttelt. Die kombinierten Ätherextrakte werden dann mit dreimal 20 ml dest. Wasser gewaschen, über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, der Äther wird abgedampft. Der Rückstand wird für die *Vitamin A-Bestimmung* in Chloroform aufgenommen (2 ml je g Fett). Zu 0,5 ml Vitamin A-Lösung gibt man in der Küvette 1 Tropfen Acetanhydrid und 2 ml $SbCl_3$-Reagens. Die Extinktion wird innerhalb 3,5 sec abgelesen. Zur Korrektur der Blaufärbung durch Xanthophyll oder Carotin wird 1/50 der Ablesung bei 463 mμ abgezogen. Diese Korrektur gilt nur für die Messung bei einer Bandbreite von 10 mμ. Zur Eichung der Geräte dient Vitamin A-Alkohol unter Zugrundelegung einer $E^{1\%}_{1\,cm}$ bei 618 mμ von 5000 ($SbCl_3$-Reaktion). Zur Vitamin A-Bestimmung eignet sich auch die Messung der UV-Absorption. — Bezüglich der *Vitamin D-Bestimmung* sind die Verfasser der Meinung, daß keine der bisher bekannt gewordenen chemischen Methoden für eine sichere Bestimmung reif ist. — *Die Vitamin C-Bestimmung* nehmen sie im wesentlichen nach dem Verfahren von A. P. Stewart und P. F. Sharp[2] vor. Die Bestimmung wird so durchgeführt, daß zunächst die reduzierte Ascorbinsäure zusammen mit anderen reduzierenden Substanzen nach Tillmans bestimmt wird. Dann wird die Gesamtascorbinsäure zusammen mit den andern reduzierenden Substanzen ermittelt. Die Differenz gibt den Gehalt an der Dehydroform an. Dann werden durch Zugabe von Gurkensaft (Ascorbinsäureoxydase) Vitamin C und störende Substanzen oxydiert. Die Dehydroform wird darauf spezifisch durch eine Aufschwemmung von Escherichia coli reduziert, so daß sich auf diese Weise der tatsächliche Ascorbinsäuregehalt der Probe ergibt. Im Original sind die Einzelheiten der Durchführung ausführlich beschrieben. — Der *Vitamin B_1*-Gehalt wird nach der Thiochrommethode auf folgende Weise bestimmt: 100 ml der Milchprobe werden durch Zugabe eines abgemessenen Volumens 1n Salzsäure auf p_H 4,5 eingestellt. Davon wird ein Teil von etwa 50 ml bei 37—45° C mit 100 mg Takadiastase 3 Std bebrütet. In der Zwischenzeit werden 2 ml der auf p_H 4,5 eingestellten Milch sowie 1 ml Methanol in 12 mit Glasstopfen verschließbare 25 ml-Gläser pipettiert und zu 6 Gläsern noch zusätzlich 1 μg Vitamin B_1 in 1 ml Wasser gegeben. Die Gläser werden in 4 Reihen zu je 3 Gläsern aufgeteilt. Das 2. Glas jeder Reihe erhält 0,25 ml und das 3. 0,30 ml einer 1%igen Kaliumcyanoferrat(III)-Lösung, alle drei

[1] Milchwissenschaft **12**, 166—173 (1957). Nat. Inst. Res. Dairying, Shinfield, Near Reading (England).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 373 (1945); vgl. diese Z. **133**, 389 (1951).

Gläser 1 ml 40%ige Natronlauge. Nach jeder Zugabe wird kräftig geschüttelt. Schließlich werden 15 ml Isobutanol je Glas zugefügt, die Gläser werden zugestopft, geschüttelt und 1 Std stehen gelassen. Genau so wird mit der bebrüteten Milch verfahren mit dem Unterschied allerdings, daß nur 6 Gläser verwendet werden und kein Zusatz von Vitamin B_1 erfolgt. In einem Fluorimeter wird die Fluorescenz von 10 ml der Isobutanolschicht gemessen. Die Fluorescenz des 1. Glases stellt den Blindwert dar, die der beiden andern Gläser ist die Gesamtfluorescenz. Im allgemeinen liegen die beiden letzteren Werte gut beieinander. Ist jedoch im Glas 3 der abgelesene Wert wesentlich höher als in 2, dann deutet dies auf die Anwesenheit von unerwarteten reduzierenden Substanzen hin und die Oxydation muß dann mit größeren Mengen an Oxydationsmitteln wiederholt werden. Die aus der unbebrüteten Milch ermittelte Menge gibt das freie Thiamin, aus der bebrüteten erhält man die Gesamtmenge an B_1. — *Riboflavin* wird nach dem Verfahren von O. A. Bessey, O. H. Lowry und R. H. Love[1] ermittelt. Wenn es sich nur um Kuhmilch handelt, die kaum Riboflavin-adenindinucleotid enthält (das nur schwach fluoresciert), wird im wesentlichen nach der Methode von A. Emmerie[2] verfahren: Zu 20 ml Milch werden 20 ml Methanol gegeben, die Mischung wird 15 min auf 60° C erhitzt, um Riboflavin-Protein-Komplexe aufzuspalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Abkühlen wird 0,1 ml Eisessig zugefügt, nach 15 min wird filtriert. Das Filtrat wird auf die 4fache Menge verdünnt, davon werden 10 ml für die fluorimetrische Messung verwendet. Als Standardlösung dient eine Lösung von Riboflavin in 50%igem Methanol (0,2 μg/ml) bei p_H 5,0. Für die Bestimmung von Biotin, Folsäure, Nicotinsäure, Pantothensäure, Vitamin B_6 und Vitamin B_{12} werden mikrobiologische Methoden benutzt, die aber nicht im einzelnen beschrieben werden. L. Acker

Die Trennung des Neovitamins A_1 von dem isomeren all-trans Vitamin-A_1 gelingt nach B. Barnholdt[3] befriedigend durch Chromatographie an aus feinkörnigem Aluminiumhydroxyd hergestelltem Aluminiumoxyd. Das analysenreine Aluminiumhydroxyd soll eine Korngröße haben, daß 100% durch ein Sieb DIN 80, 97% durch DIN 100 und 70% durch DIN 150 E fallen. Eine Suspension von 10 g $Al(OH)_3$ in 40 ml Wasser soll einen p_H-Wert von 9,6 haben. Dieses Hydroxyd wird 7 Std lang auf 800° C erhitzt und dann in einem evakuierten Exsiccator abgekühlt. Eine Aufschlämmung der gleichen Zusammensetzung wie oben soll jetzt einen p_H-Wert von 10,2 besitzen. — 6,5 g Wasser werden zu 100 g des so vorbereiteten Präparates in eine mit Glasstopfen verschließbare Flasche gegeben, es wird kräftig geschüttelt und dann einige Stunden stehen gelassen. Die Durchlaufgeschwindigkeit durch eine $75 \times 0{,}9$ cm-Säule soll 1,3 ml/min bei einem Druck von 0,4—0,5 atü betragen. Zur Trennung werden auf eine solche Säule 1,5 mg einer Mischung von Neovitamin A_1 und Vitamin A_1 gegeben. Zur Elution wird ein Gemisch aus Diäthyläther und Leichtpetroleum mit steigenden Mengen an Diäthyläther (2—25 Vol-%) verwendet. Die Eluate werden in 4 ml-Fraktionen aufgefangen. Die Verluste an dieser Säule werden mit rd. 10% angegeben. Mit Hilfe der Extinktion bei 325 mμ konnte Verf. das Verhältnis Neovitamin:all-trans-Vitamin A_1 im Fischöl zu 30:70 berechnen. L. Acker

Ein photometrisches Schnellverfahren zur Bestimmung von Thiamin (TA) in pharmazeutischen Zubereitungen oder Lebensmitteln wurde von K. J. Hayden[4] ausgearbeitet. Man extrahiert die feingepulverten *Tabletten* nach der Methode der

[1] J. biol. Chemistry **180**, 755 (1949).

[2] Z. Vitaminforsch. **7**, 244 (1938).

[3] Nature (London) **178**, 1401—1402 (1956). National Vitamin Lab., Kopenhagen (Dänemark).

[4] Analyst **82**, 61—66 (1957). Novadel Ltd. London S.W. 18 (England).

British Pharmacopoeia und verdünnt das Filtrat bis zu einem vermutlichen Gehalt von 20—40 μg TA/ml. Von anderem Material extrahiert man 1 g 10 min lang mit 100 ml Wasser, filtriert rasch, verwirft die ersten 10—20 ml des Filtrates und verdünnt einen aliquoten Teil des Restfiltrates mit 0,1 n Salzsäure auf die angegebene Konzentration. Nun füllt man in 5 Reagensgläser 0,0; 0,2; 0,3; 0,4 und 1,0 ml der Probelösung und ergänzt mit Wasser auf je 1,0 ml. Dann kühlt man 5,0 ml einer Lösung von 50 mg rekristallisiertem *6-Aminothymolhydrochlorid* in 50 ml 0,1 n Salzsäure und 50 ml Wasser mit Eiswasser auf 10° C oder darunter, fügt 2,0 ml einer Lösung von 0,1 g Natriumnitrit in 100 ml Wasser zu und läßt nach dem Mischen ½—1 min lang stehen. Daraufhin alkalisiert man die Mischung mit 5,0 ml 20%iger Natronlauge und ergänzt mit Wasser auf 20 ml. Von diesem Diazoreagens gibt man je 1,0 ml zu jedem der 5 Gläser, läßt nach gutem Mischen 5 min lang stehen, bis die Farbintensität ihr Maximum erreicht hat und bestimmt im Spekker-Absorptiometer mit Filter OB 1 in einer 1 cm-Küvette die Extinktion der Farblösungen. Waren die Probelösungen gefärbt, so überführt man den Farbstoff durch kräftiges Schütteln mit einer abgemessenen Menge einer Mischung von 90 ml redestilliertem Toluol und 10 ml reinstem n-Butanol in die organische Phase, trennt diese ab, trocknet sie mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat und führt die Farbmessung mit dieser Lösung durch. Den Gehalt des Analysenmaterials an TA ermittelt man durch Vergleich der Farbdichten mit der Extinktion gleichbehandelter TA-Lösungen bekannter Konzentration. Die Arbeit enthält eine Tabelle mit Vergleichswerten des nach der beschriebenen Methode sowie nach 3 anderen Verfahren bestimmten TA-Gehaltes pharmazeutischer Präparate. K. Söllner

Die papierchromatographische Trennung von Thiaminphosphaten beschreibt K.-H. Kiessling[1]. Als Fließmittel wird eine Mischung aus 100 ml Isobuttersäure, 60 ml 1n Ammoniak und 1,6 ml 0,1 m Lösung von Äthylendiamintetraessigsäure verwendet, die von H. A. Krebs und R. Hems[2] zur Trennung von Nucleotiden benutzt worden ist und eine Modifikation des von R. Zetterström und M. Ljunggren[3] beschriebenen Lösungsmittels darstellt. Es wurde das Filterpapier Whatman Nr. 1 verwendet, nachdem es in wäßriger Äthylendiamintetraessigsäure nach der Vorschrift von L. V. Eggleston und R. Hems[4] gewaschen worden war. Die *Di- und Triphosphate von Inosin, Guanosin, Uridin und Cytidin* haben niedrigere R_f-Werte als *Adenosindiphosphat*. Zur Trennung der nach M. Viscontini u. Mitarb[5]. dargestellten Thiaminphosphate wird 1 mg der Mischung, in Wasser gelöst, strichförmig aufgetragen. Die Laufzeit beträgt etwa 19 Std. Die Sichtbarmachung erfolgt durch Besprühen mit einer alkalischen Cyanoferrat(III)-lösung. Bei Bestrahlung mit UV-Licht von 340 mμ erscheinen die einzelnen Phosphate als blaue Linien. Neun verschiedene Streifen konnten unterschieden werden. Die Streifen können ausgeschnitten, die Verbindungen mit Wasser ausgezogen und nach fleckenförmiger Auftragung neu chromatographiert werden. L. Acker

Zur Bestimmung von Diphenyl in Citrusfrüchten haben H. Böhme und L. Bertling[6] ein neues Verfahren ausgearbeitet. Die Schalen der Früchte werden zunächst einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach Abtrennen des ätheri-

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **10**, 1356—1358 (1956). Inst. Zoophysiologie Uppsala (Schweden).

[2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **12**, 172 (1953).

[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **5**, 291 (1951).

[4] Biochemic. J. **52**, 156 (1952); vgl. diese Z. **144**, 79 (1955).

[5] Viscontini, M., G. Bonetti, C. Ebnöther und P. Karrer: Helv. chim. Acta **34**, 1384 (1951).

[6] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **105**, 311—318 (1957). Univ. Marburg.

schen Öls, das durch Ausschütteln mit Schwefelsäure und anschließende Behandlung mit „saurem" Aluminiumoxyd möglich ist, wird der Diphenylnachweis photometrisch durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Man geht von 100—150 g Citrusfrüchten aus. Orangen werden geschält, die Schalen im „Starmix" unter Zusatz von 200 ml Wasser zerkleinert. Bei Citronen zerkleinert man die ungeschälten Früchte nach vorherigem Abpressen des Saftes. Den erhaltenen Brei gibt man in einen 1 l-Rundkolben, spült 2 mal mit je 50 ml Wasser nach, schließt den in Abb. 1 wiedergegebenen Aufsatz an und erhitzt langsam zum Sieden. Während des Anheizens gibt man in das graduierte Rohr des Aufsatzes so viel Wasser, daß es eben am seitlichen Ansatz überfließt, fügt anschließend 1—2 ml optisch reines Cyclohexan hinzu und läßt einen lebhaften Wasserstrom durch den Kühlzapfen fließen. Es wird 45 min mit kleiner Flamme destilliert. Danach wird aus dem seitlich angebrachten Hahn die Cyclohexanlösung, die Diphenyl und ätherisches Öl enthält, und das in dem Schenkel befindliche Wasser in einen kleinen Scheidetrichter abgelassen. Das graduierte Rohr wird mit etwa 30 ml optisch reinem Cyclohexan nachgespült. Die wäßrige Phase wird verworfen. Man schüttelt die Cyclohexanlösung mit etwa der doppelten Menge konz. Schwefelsäure, läßt absitzen und verwirft die Schwefelsäure. Dieser Arbeitsvorgang wird so oft wiederholt (etwa 3—5 mal), bis die Schwefelsäure völlig farblos bleibt. Anschließend wäscht man die Cyclohexanlösung mit Wasser neutral und trocknet danach über Natriumsulfat. Die getrocknete Lösung wird durch ein Faltenfilter auf eine Säule (⌀ 1,5 cm) gegeben, die mit 7,0 g Aluminiumoxyd (Woelm „sauer", Aktiv-Stufe I) beschickt ist. Die Säule wird vorher mit optisch reinem Cyclohexan durchfeuchtet. Mit 80 ml Cyclohexan wird nachgewaschen. Durch einen Luftstrom (Handgebläse) entfernt man die letzten Anteile des noch in der Säule verbliebenen Lösungsmittels, eluiert anschließend das Diphenyl mit etwa 50 ml Methanol in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit Methanol zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Lösung bei 250 mμ. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Bis zu Konzentrationen von 4 mg Diphenyl/100 ml Lösung folgt die Kurve dem Lambert-Beerschen Gesetz.

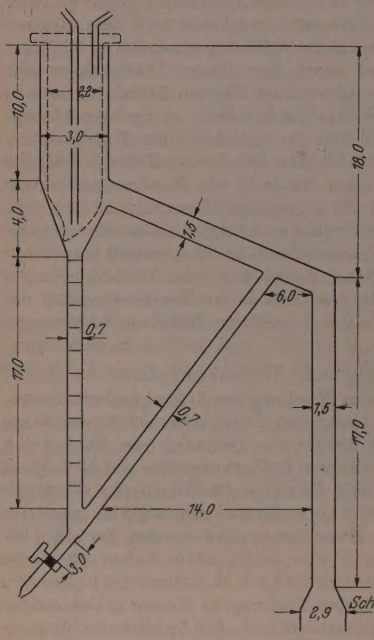


Abb. 1. Aufsatz zur Abtrennung von ätherischem Öl bei der Wasserdampfdestillation nach BÖHME und BERTLING

K. MACHNER